

Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.

Facultad de Química –Farmacia.

Departamento de Ingeniería Química.



Trabajo de Diploma.

Título:

Propuesta tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién.

Autora: Jessica Borges Vilches.

Tutora: Dra. C. Inés de la C. Alomá Vicente.

Curso: 2015-2016.

PENSAMIENTO.

*“Ciencia y humanismo han de ser un abrazo y no un muro
que separa razón y sentimiento”.*

Pablo Serrano.

DEDICATORIA.

Quiero dedicar todo mi esfuerzo y este trabajo, con todo el amor que se merecen:

A todos mis seres queridos que no están junto a mí, especialmente a mi mamá por ser una guía constante en mi camino.

A toda mi familia, especialmente a Jorge, mi papá, mi abuela Alvarina, mis tías Daisy e Ileana, a mi tío Santiago y a mi prima Liudmila porque han sabido ser una fuente de inspiración para mí y un modelo a seguir siempre.

Gracias a todos ustedes hoy puedo sentirme orgullosa de quien soy. Por ustedes hoy estoy camino a una meta.

*Por su entrega constante, por su ayuda incondicional, **GRACIAS.***

AGRADECIMIENTOS.

Mis más sinceros agradecimientos quiero darlos a:

Dios por ser la luz que me ha guiado y por darme la oportunidad de ser quien soy.

A toda mi familia, especialmente a mi abuela y a mi papá porque gracias a sus consejos, palabras de aliento, tesón y dedicación para conmigo he logrado convertirme en lo que soy.

A todas mis amigas por ser un sostén en los momentos difíciles, por tener siempre una palabra de aliento, simplemente, por estar ahí.

A mi tutora Dra. Inés Alomá Vicente por su esfuerzo y en especial a la profesora Dra. Gretel Villanueva, por haberme ayudado desinteresadamente en un momento tan crucial.

A todos los profesores de la carrera por haberme formado como profesional y como persona.

A mis compañeros de aula por estos cinco años maravillosos junto a ellos.

A todo el personal de la tenería “Patricio Lumumba” por su ayuda incondicional en todo momento.

*A todas las personas que siempre han estado a mi lado, que me han sostenido, aconsejado, guiado y querido incondicionalmente, **GRACIAS.***

RESUMEN.

La contaminación de las aguas residuales es uno de los mayores problemas que se presenta hoy en la industria del cuero a escala internacional. En este sentido, Cuba brinda una atención especial a la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién debido a que no posee un sistema de tratamiento para sus efluentes. Este trabajo está dirigido a proponer una tecnología para el curtido de las pieles en la tenería, que permita la reducción del contenido de cromo presente en su residual final así como la disminución del volumen del efluente generado. Para ello se caracterizó el proceso actual de curtido instalado en la entidad y su efluente de salida, donde se evidenció que la concentración de cromo era de 5000-6000 mg/L, superando lo planteado en la NC 27:2012. De acuerdo a ello se plantearon dos alternativas tecnológicas basadas en el uso de sulfato de cromo (III) en disolución o en estado sólido con posteriores recirculaciones del baño final en ambos casos, las cuales se desarrollaron a escala de laboratorio obteniéndose residuales con contenido de cromo de 1208 y 1308 mg/L respectivamente. La evaluación económica realizada evidenció que la alternativa I requiere una inversión de \$ 183430 y la alternativa II de \$ 85202. Finalmente se compararon dichas alternativas técnico-económico-medioambientalmente lo que mostró que la alternativa que tiene factibilidad para ser implementada es la alternativa II que propone la utilización de sulfato de cromo (III) en estado sólido con recirculaciones del efluente final.

Palabras Claves: alternativa, cuero, efluente, recirculaciones, sulfato de cromo (III).

ABSTRACT.

Wastewater pollution is one of the biggest problems of the leather industry at international level. In this regard, Cuba pays special attention to the tannery "Patricio Lumumba" Caibarien due to its lack of a system for effluent treatment. This work is aimed to propose a technology for skins tanning at the tannery, which allows the reduction of chromium level in the final waste and, at the same time, reducing the effluent volume. Characterization of the effluent generated by the current tanning process has found chromium concentration ranging from 5000-6000 mg/L, which exceed established limits by the NC 27:2012. Accordingly, two alternative technologies based on the use of chromium (III) sulfate- either solid or aqueous solution- with a subsequent recirculation of the final bath has been developed at laboratory scale, which reduces waste chromium levels to 1208 and 1308 mg/L, respectively. Costs related to a potential implementation of these alternatives are \$ 183430 (I) and \$ 85202 (II). A feasibility study, where technical, economic and environmental aspects were evaluated, demonstrates that the alternative (II), which proposes the use of chromium sulfate (III) in solid state and recirculation of the final effluent is the most feasible to be implemented.

Key Words: alternative, leather, effluent, recirculations, chromium sulfate (III).

Índice.

Introducción.....	1
Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.....	3
1.1. Histología de la piel.....	3
1.2. El curtido de pieles.....	5
1.2.1. Antecedentes del proceso de curtición.....	5
1.2.2. Definiciones acerca del curtido de pieles.....	6
1.2.3. Métodos utilizados en la curtición de pieles.....	7
1.2.4. Residuales generados en el proceso de curtido al cromo.....	12
1.2.5. Producciones más limpias aplicadas al proceso de curtido al cromo.....	12
1.2.6. Equipamiento empleado en la curtición de pieles al cromo.....	14
1.2.7. Función del cromo (III) en el proceso de curtido.....	15
1.3. El cromo.....	16
1.3.1. Propiedades físico-químicas.....	16
1.3.2. Toxicidad del cromo.....	17
1.3.3. Tratamientos convencionales de eliminación de metales pesados en efluentes acuosos industriales.....	19
1.3.4. Especiación del cromo.....	21
1.4. Escalado de reactores químicos.....	21
1.4.1. Criterios frecuentes de escalado.....	23
Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.....	25
2.1. Descripción del proceso tecnológico de producción de cueros.....	25
2.2. Proceso de curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.....	30
2.2.1. Materias primas utilizadas en el proceso de curtido de pieles.....	31
2.2.2. Equipamiento utilizado en el curtido de pieles.....	31
2.2.3. Procesos químicos presentes en el curtido de pieles.....	32
2.2.4. Factores que influyen en el curtido de pieles.....	35
2.3. Residuales líquidos generados en el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.....	36
2.3.1. Caracterización de los residuales líquidos de curtición.....	36
2.3.2. Estudio de especiación del cromo.....	37
Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.....	40
3.1. Determinación de alternativas tecnológicas.....	40
3.2. Estudio de alternativas a nivel de laboratorio.....	41
3.3. Escalado, selección y diseño de equipamiento.....	46
3.3.1. Tanques de almacenamiento.....	46

Índice.

3.3.2. Tanques agitados.....	48
3.3.3. Criba vibratoria.	51
3.3.4. Sistema de bombeo.	51
3.5. Evaluación económica.	51
3.5.1. Costo de inversión y costo de operación por concepto de utilidades.	52
3.5.2. Consumo de materias primas.	53
3.5.3. Evaluación de externalidades.	54
3.5.4. Análisis técnico-económico-medioambiental de las alternativas tecnológicas.	55
Conclusiones.	58
Recomendaciones.	59
Referencias bibliográficas.	60
Anexos.	65

Introducción.

Introducción.

El sector industrial juega un papel fundamental en el desarrollo actual de la sociedad. A pesar de ello, como consecuencia de la expansión de la producción industrial debida al incremento del consumo de estos recursos por parte de la población, se ha producido un aumento de las emisiones industriales de todo tipo. Concretamente, en el ámbito industrial la contaminación de las aguas residuales es uno de los mayores problemas tanto económicos como medioambientales.

El curtido de pieles es una técnica ancestral que, a escala internacional, dentro de los procesos industriales, ocupa un lugar importante debido a los residuos y contaminación generada por esta industria. Esta técnica pretende estabilizar la materia orgánica, inhibiendo su descomposición; mediante procesos físico-químicos en los que es necesario adicionar productos químicos con impacto ambiental severo sobre el medio ambiente y la salud humana tales como el ácido fórmico, el ácido sulfúrico y las sales de sulfato de cromo trivalente; los cuales son vertidos directamente en los cursos de agua natural. Además, las aguas residuales de una curtiduría también contienen grandes cantidades de otros contaminantes tales como proteínas, pelo y sal.

A nivel industrial, las aguas residuales generadas por la industria de curtidos se encuentran entre las más problemáticas por el elevado consumo de agua que se necesita y por las características que presentan estas aguas (principalmente elevada carga orgánica, elevada conductividad, salinidad y presencia de metales pesados, fundamentalmente el cromo) que hacen que deban ser sometidas a determinados tratamientos antes de su vertimiento. **(Bautista.L, 2007)**. Por otra parte las curtidurías generan malos olores que no solo contaminan el aire, sino también el resto del entorno. En la industria del cuero también se utiliza una gran cantidad de energía; sobre la base de cantidad de energía consumida por unidad producida, la industria del cuero se situaría junto a las industrias de obtención de papel, acero, cemento y petróleo como grandes consumidoras de energía. **(Azario.R, 2014)**.

La tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién, encargada actualmente del 70% de la producción de cueros del país, no posee un tratamiento a sus residuales teneros tanto líquidos como sólidos. Esto constituye una temática de gran preocupación en Cuba debido a la contaminación ambiental generada por esta industria, fundamentalmente por la presencia de sales de cromo en sus aguas residuales. Actualmente en su proceso productivo se emplean las sales de sulfato de cromo (III) en estado sólido, lo cual trae como consecuencia que en los residuales líquidos de curtido, al no existir tratamiento, el efluente vertido al medio ambiente supere los valores establecidos por la norma NC 27: 2012 y que la reducción de la carga contaminante en el efluente de curtido constituya una tarea

Introducción.

complicada. Una buena práctica para reducir la cantidad de efluentes vertidos al medio ambiente y ahorrar en el consumo de agua, de reactivos químicos y de energía es la reutilización de parte del agua tratada.

La introducción de nuevos procesos o cambios tecnológicos que permitan mejorar el curtido de pieles, ampliaría la capacidad de reutilización de la instalación, lo que implicaría un importante ahorro económico y al mismo tiempo un importante beneficio medioambiental.

Atendiendo a la situación problemática expresada anteriormente, se formula el siguiente:

Problema científico:

El efluente residual líquido de la curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién es vertido a los cuerpos receptores con composición de cromo que excede los estándares ambientales, provocando severas afectaciones a la salud humana y al medio ambiente.

Esto permite plantear la siguiente:

Hipótesis:

Si se diseña una alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién, es posible reducir los niveles de vertimiento de cromo presente en los residuales líquidos de la curtición así como el caudal del efluente.

Objetivo general:

Proponer una tecnología para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién, permitiendo así la reducción del contenido de cromo y del volumen de efluente generado.

Objetivos específicos:

1. Determinar los fundamentos teóricos-metodológicos que sustentan el planteamiento de alternativas tecnológicas para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién.
2. Caracterizar el proceso de curtición de pieles instalado actualmente en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién.
3. Seleccionar las modificaciones tecnológicas a introducir en el proceso de curtido de pieles que garanticen menor agresividad de los residuales al medio ambiente y a la salud humana mediante ensayos de laboratorio.
4. Escalar a nivel de planta piloto las alternativas seleccionadas de acuerdo a los parámetros de producción actual de la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién.
5. Seleccionar la alternativa tecnológica más factible desde el punto de vista técnico-económico-medioambiental.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

1.1. Histología de la piel.

La piel es el mayor órgano del cuerpo humano o animal. Ocupa aproximadamente dos metros cuadrados, y su espesor varía entre los 0,5 milímetros (en los párpados) a los cuatro milímetros (en el talón). Su peso aproximado es de cinco kilogramos. Actúa como barrera protectora que aísla al organismo del medio que lo rodea, protegiéndolo y contribuyendo a mantener íntegras sus estructuras, al tiempo que actúa como sistema de comunicación con el entorno, y éste varía en cada especie. También es conocido como sistema tegumentario. **(Schiffman.H, 2001).**

El número de capas que constituyen la estructura de la piel ha sido estudiado por las ciencias afines al campo de la biología y está definido según:

La embriología define dos capas fundamentales: dermis y epidermis.

La biología define tres capas: epidermis, dermis e hipodermis.

Las ciencias afines a la medicina tales como la dermatología o histoanatomía definen tres estratos: dermis, epidermis y tejido subcutáneo.

De acuerdo a estos planteamientos, una de las estructuras es la planteada por **(Clifford.D and Gray.C, 1971)** donde se define que:

La piel está formada por dos capas bien definidas: epidermis o cutícula y dermis o corion.

La epidermis es un epitelio escamoso estratificado formado por un número variable de capas celulares. Su grosor varía con las distintas regiones, siendo más grueso en la palma de la mano y en la planta del pie. Forma una cubierta protectora de todas las estructuras subyacentes de la dermis y se amolda estrechamente a la capa papilar del corion. De afuera hacia adentro se reconocen cuatro regiones en la epidermis: el estrato córneo, el estrato lúcido, el estrato granuloso y el estrato germinativo. **(Clifford.D and Gray.C, 1971).**

El corion o dermis es una capa de tejido conjuntivo bastante vascularizada y muy sensible. Contiene numerosos vasos sanguíneos, vasos linfáticos, nervios, glándulas, folículos pilosos y papilas.

(Navarrete.G, 2003) plantea que la piel normal está constituida por tres zonas: epidermis, dermis e hipodermis.

La epidermis es la parte más superficial y se encuentra constituida por dos grupos de células: queratinocitos o células no dendríticas y células dendríticas. Los queratinocitos a su vez se organizan en capas o estratos, que de la más superficial hacia adentro son: capa córnea, capa lúcida, capa granulosa, capa espinosa y capa basal.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

La capa córnea está formada por células que no tienen núcleo, por lo que con los colorantes de rutina (hematoxilina y eosina) se tiñe únicamente por la eosina. Su grosor varía de acuerdo al sitio anatómico, en las zonas como palmas y plantas es mayor. El estrato lúcido es una línea intensamente eosinófila ubicada por debajo de la capa córnea y se le identifica en los sitios donde ésta es gruesa (palmas y plantas). La capa o estrato granuloso está formado por células romboidales que tienen gránulos de queratohialina, los mismos que le dan su nombre y que se tiñen intensamente con la hematoxilina. Su grosor depende del de la capa córnea. El estrato espinoso lo constituyen células poligonales que poseen puentes intercelulares, estructuras que sirven como medio de unión entre ellas y a la vez con las capas adyacentes. La capa basal, germinal o germinativa, está formada por células cilíndricas que se disponen generalmente en una hilera, se tiñen intensamente con la hematoxilina, tienen puentes intercelulares que son menos evidentes que los de la capa espinosa. En el estrato basal se encuentra la melanina, pigmento normal de la piel, cuya cantidad varía de acuerdo al tipo de piel de cada individuo.

Otras definiciones al respecto plantean que en la histología de la piel se definen cinco capas importantes: **(Schiffman.H, 2001).**

Epidermis: Es la capa externa de la piel de los vertebrados, es la barrera más importante del cuerpo al ambiente externo hostil. Se compone de cuatro o cinco capas, dependiendo de la región de la piel. En orden desde la más externa a la más interna se denominan: capa córnea (stratum corneum), capa translúcida (stratum lucidum), capa granular (stratum granulosum), capa espinosa (stratum spinosum) y capa basal o germinal (stratum basale/germinativum).

Capa y Halina: Es la llamada capa flor o capa capilar, formada por fibras muy finas que soportan distintos elementos constitutivos tales como las glándulas sebáceas, sudoríparas y los vasos sanguíneos.

Corium: Es la llamada zona reticular formada principalmente por haces de fibras colagénicas presentando un aspecto más o menos característico del animal que se trate.

Dermis: Es la capa de la piel situada bajo la epidermis y firmemente conectada a ella. Desempeña una función protectora y representa la segunda línea de defensa contra los traumatismos. Está formada por dos capas: la papilar o dermis superior y la reticular o dermis profunda.

Endodermis: Es la llamada “parte carne” en la piel del animal y está formada principalmente por fibras horizontales atravesadas por vasos sanguíneos.

(Clifford.D and Gray.C, 1971) define que gran parte de nuestro contacto con el medio ambiente se hace por medio de la piel. La piel tiene numerosas funciones. Cubre el cuerpo y protege a los tejidos más profundos de la desecación y traumatismos, así como de la invasión por organismos

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

infectantes. Tiene capacidad de absorción; absorbe sustancias oleosas puestas en contacto con ellas. Su papel en la regulación del equilibrio osmótico y ácido-base es muy limitado.

1.2. El curtido de pieles.

La palabra "cueros" proviene del latín **curium** (piel de los animales, curtida); es decir, se trata de la piel tratada mediante curtido. El cuero proviene de la capa de tejido que recubre a los animales tiene propiedades de resistencia y flexibilidad bastante apropiadas para su posterior manipulación. La capa de piel es separada del cuerpo de los animales, se elimina el pelo o la lana y posteriormente es sometida a un proceso de curtido.

1.2.1. Antecedentes del proceso de curtición.

La producción de cueros es una de las industrias más antiguas de la humanidad. El hombre prehistórico utilizaba las pieles para vestirse y fabricar algunos objetos decorativos, utensilios y hasta armas defensivas como los escudos y parapetos. El cuero fue un material muy empleado pues los animales constituían la base de la alimentación y la materia prima para muchos objetos de las sociedades cazadoras-recolectoras primitivas. Estas pieles eran curadas, bien al humo o bien impregnadas de productos vegetales y grasas de origen animal. (Valle.A, 2006).

El hombre primitivo cazaba animales salvajes para el consumo; y quitando las pieles de la carcasa de los animales muertos las utilizó como tiendas de campaña, prendas de vestir y calzados. El primer registro del uso del cuero aparece en el Paleolítico. La excavación de yacimientos paleolíticos utilizó herramientas de hueso para raspar cueros y pieles para eliminar el vello. Es asumido que el hombre primitivo también descubrió accidentalmente que el humo de los fuegos de madera podía preservar los cueros y pieles, al igual que ablandarlos usando cortezas que contenían taninos, hojas, ramas y frutos de ciertos árboles y plantas. (INESCOP, 2012).

La civilización egipcia es la que ha llevado la mayoría de la información en el curtido de pieles, en forma de grabado en papiros o en pinturas murales y objetos en tumbas egipcias, debido a su creencia de que los muertos deben ser enterrados con todas sus posesiones para disfrutar de ellos en la próxima vida. En la época del Imperio Romano se sabe que el principal consumidor de artículos de cuero fueron las Legiones, y este comercio estuvo centralizado en la ciudad de Roma a través de un gremio de comerciantes de cueros y pieles del puerto de Ostia. (Valle.A, 2006), (INESCOP, 2012).

El proceso de curtido evolucionó con el tiempo hasta tomar gran importancia durante la Edad Media. La mayoría de las ciudades y pueblos tenían una curtiduría, situada en el arroyo local o en

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

un río que se utilizaba como fuente de agua para el procesamiento y como fuente de energía para sus máquinas. (INESCOP, 2012).

A finales del siglo XVIII, el crecimiento de la industrialización creó una demanda de muchos nuevos tipos de cueros para trabajo pesado: cueros especiales para su uso en telares de la industria textil, cueros para ser utilizados en el transporte y para tapicería de muebles.

Al finalizar el siglo XIX se introdujeron grandes avances en la química con el descubrimiento y la introducción de los productos químicos básicos como la cal, el ácido sulfúrico y la gama de colorantes de alquitrán de carbón. Por último, el descubrimiento de nuevos productos de curtido, principalmente cromo y aluminio, marcó el comienzo del curtido a escala industrial. (INESCOP, 2012).

Del mismo modo, se han descubierto varios sustitutos artificiales de las sustancias naturales que siempre han sido utilizadas para el curtido de las pieles. Estos taninos sintéticos marcaron un importante campo de aplicación de la química a la industria del cuero y desde entonces no han dejado de ser estudiado.

1.2.2. Definiciones acerca del curtido de pieles.

Existen diversos criterios respecto a la definición del proceso de curtición de pieles, dentro de ello se citan el planteado por (Villagran.E et al., 2012) que define que se denomina curtido al proceso por el cual se transforma la piel en un material que se conserva a través del tiempo y posee características de flexibilidad, resistencia y belleza que le da gran valor comercial y estético.

(Duque.O, 2007) plantea que el curtido es una operación físico – química mediante la que se transforma la piel, la cual es una sustancia en proceso de descomposición. Mediante este proceso se logra que el cuero se presente en un estado estable y se frenan todos los fenómenos de degradación o putrefacción.

(Chávez.A, 2010) define que se denomina curtido al proceso de someter las pieles de animales a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes y otras diversas operaciones, destinadas a producir en ellas modificaciones químicas y físicas, con el fin de convertirlas en material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible, o sea el cuero o la piel curtida.

(Valle.A, 2006) plantea que constituyen la curtición aquellos trabajos destinados a transformar las pieles en un material resistente, duradero e imputrescible. La curtición debe por tanto respetar las apreciadas características de las pieles y conferirles otras más precisas, acorde con el artículo al que van a ser destinadas.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

1.2.3. Métodos utilizados en la curtición de pieles.

A lo largo de la historia se han venido utilizando un conjunto de técnicas que permiten desarrollar el proceso de curtido de pieles. Algunas avaladas con el uso de una gama de productos químicos y otras vinculadas a la utilización de extractos vegetales obtenidos directamente de las plantas. Estas técnicas son empleadas actualmente en el mundo con resultados muy positivos.

Curtido al alumbre: También llamado curtido blanco. Se utiliza principalmente para curtir pieles donde se quiere conservar el pelo. Se usa como solución curtiente al preparado constituido por 100 gramos de alumbre y 50 gramos de sal (cloruro de sodio) por cada litro de agua. Esta mezcla debe tener una densidad de 11° Baume. El tiempo requerido para la conclusión del proceso es de 10 días para pieles pequeñas y hasta 40 días en pieles de mayor tamaño. **(Villagran.E et al., 2012).**

Curtido a la grasa: Curtido obtenido por incorporación a la piel de grasas blandas de origen animal, las cuales producen la fijación de materias grasas al experimentar modificaciones químicas en contacto con las fibras que producen la fijación de materias grasas. **(Calte.N, 2012).**

Curtido a la sílice: Se refiere a pieles o cueros curtidos con compuestos silíceos que se caracterizan por su color blanco. Normalmente tienen escasa resistencia a la tracción y al desgarre. **(Calte.N, 2012).**

Curtido al aceite: Curtido obtenido mediante el tratamiento de aceites de pescado, de animales marinos o sintéticos, sobre pieles adecuadamente preparadas. Estos aceites se someten después a oxidación u otros cambios químicos, resultando una combinación química de los derivados del aceite con la piel. **(Bautista.L, 2007).**

Curtido al azufre: Curtido obtenido incorporando azufre y sus compuestos a la piel, por tratamiento ácido y con sulfato de sodio. **(Bautista.L, 2007).**

Curtido al circonio: Los curtientes de circonio son incoloros y posibilitan la fabricación de cuero blando con corte blanco. Tienen buena solidez a la luz, blandura, plenitud y resistencia al lavado, pudiendo alcanzar temperaturas de contracción de hasta 96° C. Pueden ser teñidos con colorantes iónicos en tonos especialmente limpios y brillantes, resistiendo bien el envejecimiento. Por sus características este tipo de cuero se parece más a un cuero curtido al vegetal que al cuero de curtición al cromo. Las sales de circonio tienen poco poder rellenante y dan por lo general cueros más duros al tacto si se compara con un cuero curtido al cromo. **(Bautista.L, 2007), (Pérez.A, 2007).**

Curtido al hierro: Por motivos económicos o en tiempos de escasez de cromo, por ejemplo, debido a la falta de abastecimiento de cromo en épocas de guerra, los químicos se han ocupado muchas veces

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

de curticiones con sales de hierro. A pesar de la abundancia del hierro en la naturaleza, el curtido al hierro no se practica. Las sales férricas, de aluminio y cromo en estado trivalente se comportan analíticamente de una forma muy similar. Pieles curtidas con sales de hierro poseen unas características de tacto parecidas a los cueros al cromo. Sin embargo, esta tecnología requiere difundirse y mostrar más sus beneficios en comparación con el curtido al cromo. Se puede decir que los factores que regulan la curtición al hierro son: la duración, la concentración, la basicidad y la presencia de sales neutras. El proceso debe durar entre unas 6-24 horas. **(Gómez.J and Etcheverry.A, 2010).**

Curtido al aldehído: Se usa fundamentalmente para el tratamiento de pieles ovinas. **(Calvillo.J and Ramírez.V, 2010).** Dentro de esta técnica, el curtido orgánico es una tecnología alternativa que ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. Productos curtientes orgánicos, incluidos los taninos vegetales, glutaraldehído, oxazolidina, sales de fosfonio, resinas de melamina y metacrílico, muestran diferentes propiedades y capacidad de reacción del colágeno. Sin embargo, en algunos casos los cueros pueden mostrar un aspecto poco natural, poca plenitud y flexibilidad, como se ha visto en el caso de sales de fosfonio y de melamina y resinas de metacrílico, o causar un mayor grado de contaminación de las aguas residuales de proceso, como ocurre con los taninos vegetales. **(INESCOP, 2012).**

En el caso del glutaraldehído, el cuero obtenido muestra la apariencia física adecuada, pero tiene el inconveniente de ser una sustancia de alto riesgo en su manipulación y uso para los operadores. Además, la piel muestra poca solidez a la luz y problemas de color amarillento. En este sentido, se ha demostrado el uso de la oxazolidina como un agente de curtido, en combinación con otros agentes (vegetales o sintéticos), pues evita la presencia de metales en residuos líquidos y sólidos derivados del proceso de curtido. De esta manera, es posible reducir considerablemente el impacto ambiental generado durante el proceso de curtido y también al final del ciclo de vida del cuero. **(INESCOP, 2012).**

Curtido vegetal: El curtido vegetal es un proceso artesanal tradicional que las curtiembres se han encargado de pasar de generación en generación por más de 200 años, utilizando tanto recetas antiguas como tecnologías de punta. En los productos de curtido vegetal se puede apreciar el nivel de destreza que se ha aplicado para su producción.

Entre los métodos de curtición, el vegetal es el más clásico, tradicional y reconocido, el único que puede otorgar al cuero características únicas, el más natural y el más amigable con el medio ambiente. Es capaz de hacer converger en un mismo producto las características de confort, apariencia, estilo, tradición, exclusividad y versatilidad.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

Las materias primas utilizadas para el curtido vegetal son los taninos naturales (de donde proviene el término *tenería*), disponibles de forma líquida o en polvo, que se obtienen de diversas partes de plantas como maderas, cortezas, frutas, vainas y hojas. Los taninos más habituales se obtienen de la madera de castaño (*Castanea sativa*), madera de quebracho (*Schinopsis lorentzii*), vainas de tara (*Caesalpinia spinosa*), catechu (*Acacia Catechu*), agalla de roble de China (*Rhustypkina semialata*), gambier (*Uncaria gambir*), corteza de acacia o mimosa (*Acacia meamsii*), mirabolano (*Terminalia chebula*), madera de roble (*Quercus sp*), hojas de Sumac (*Rhustypkina coriaria*), agallas de roble de Turquía (*Quercus infectoria*) y cúpulas de Valonia (*Quercus macrolepis*). **(Bautista.L, 2007).**

Otros taninos que se emplean también y que están presentes en la corteza de los árboles son el roble, tanoak, pinabete, manglar, zarzo y cerezo.

En general, la curtición vegetal se usa para producir suelas o pieles para tapicería partiendo de las pieles más gruesas y este método se emplea mucho para hacer cuero con las pieles de avestruz, cocodrilo, serpiente y tiburón. **(Churata.M, 2003).**

Existen métodos que se han ensayado para acelerar la curtición con taninos vegetales, entre ellos, la curtición previa, diversos sistemas de agitación, temperaturas más altas y líquidos más concentrados con un control minucioso del pH. **(Churata.M, 2003).**

Dada la complejidad de la estructura de los taninos vegetales y de las proteínas de la piel, no es fácil comprender el mecanismo de esta forma de curtición. La mayor parte de la curtición vegetal se produce en el lado ácido del punto isoeléctrico del colágeno; es decir, que la proteína tiene una carga positiva. Por otro lado, los curtientes, siendo sustancias fenólicas, no es probable que estén cargados negativamente en esos niveles ácidos del pH. Es especialmente improbable que una mayor acidez, es decir, un pH más bajo, aumente la fijación si intervienen fuerzas electrovalentes. Además, tanto los taninos vegetales como el colágeno contienen una frecuencia elevada de hidroxilos al mismo tiempo que pares de electrones no compartidos. **(Churata.M, 2003).**

(Bautista.L, 2007) plantea que dentro de las ventajas del curtido vegetal se encuentran que:

- Es amigable con el medio ambiente, lo que significa que es un producto que se puede reciclar.
- Es una tradición antigua, por lo cual la mayoría de las curtiembres poseen artesanos muy hábiles que producen el cuero.
- Los productos de curtido vegetal son únicos y poseen vida propia. No son los mismos durante toda su vida útil, sino que cambian permanentemente para mejorarse.
- Los colores que produce el curtido vegetal son tonos ricos y cálidos que lucen completamente naturales.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

- Los cueros curtidos al vegetal son más valiosos, y por ende se venden a un precio más alto, comparado con los cueros curtidos al cromo.

Las desventajas del curtido vegetal, según (Churata.M, 2003) están encaminadas a:

- El tiempo promedio del proceso del curtido vegetal es similar al del cromo, pero puede tomar hasta 60 días producir cuero para suelas.
- La presencia del hierro lo puede manchar fácilmente.
- Los colores que pueden resultar del curtido vegetal son limitados.
- El calor directo puede hacer que los productos de curtido vegetal se achiquen o quiebren.

Curtido mineral: Piel o cuero que ha sido curtido con sales minerales, tales como las de aluminio, hierro, cromo y circonio. (Bautista.L, 2007).

Curtido al cromo: Se utiliza desde hace más de un siglo, cuando Knapp en 1858 descubrió el uso del cromo como material curtiente o mejor dicho, lo patentó, porque en el año de 1853, el francés Cavalin descubrió la utilidad de las sales de cromo, las cuales permiten lograr cueros firmemente curtidos y con características hasta ese momento nunca obtenidas, como eran: resistencia a la ebullición, al desgarre, buena elasticidad y permeabilidad al vapor de agua. Cinco años después, Knapp patentó la curtición a dos baños y finalmente entre 1887 y 1892, el alemán August Schults logró la primera curtición a un solo baño. Desde entonces no se ha dejado de emplear el cromo para curtir. Actualmente, gran parte de todas las pieles mundiales se curten de esta manera. (Gómez.J and Etcheverry.A, 2010).

La introducción de la curtición al cromo como procedimiento de trabajo en la industria se realizó en América en el año 1933. La piel se trataba con solución de bicromato acidificado y luego con solución de tiosulfato, obteniéndose un cuero al cromo aceptable e inaugurándose así el camino para el procedimiento de curtición a dos baños. (Bautista.L, 2007).

En el proceso de curtido tradicional, la estabilización de la estructura de la proteína se lleva a cabo usando sales de cromo trivalente que al interactuar a través de enlaces químicos con los grupos carboxilo del colágeno presente en la piel, proporcionan al cuero propiedades de estabilidad y de resistencia. (INESCOP, 2012).

Este proceso proporciona a la piel excelentes propiedades físicas, mecánicas y químicas y una alta estabilidad a los procesos de fabricación. Sin embargo, en algunos casos, las alergias al cromo pueden surgir o incluso, bajo ciertas condiciones, el cromo trivalente puede oxidar al cromo hexavalente, que es un compuesto cancerígeno que puede estar presente en las aguas residuales y

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

residuos sólidos de una curtiduría con un considerable impacto en el medio ambiente y en la salud humana. (INESCOP, 2012).

Hoy en día, del 80-90% de los cueros del mundo se curten mediante el proceso de curtido al cromo. El curtido al cromo utiliza una solución de químicos, ácidos y sales (incluyendo sulfato de cromo trivalente). Es un proceso muy rápido y requiere solo de un día para producir una pieza de cuero curtido.

Curtido híbrido: Se han implementado técnicas de curtición híbrida donde se combinan materiales tanto naturales como sintéticos, obteniéndose clases de cuero diferentes a las producidas al utilizar sales de cromo (III), según plantea (Calte.N, 2012).

Se plantea el uso de los cueros wet-white, que se producen con combinaciones de taninos sintéticos, taninos vegetales, glutaraldehídos y minerales tales como sales de aluminio y de circonio. El curtido wet-white permite fabricar cueros libre de cromo, con el mismo equipo que utilizan las curtiembres que normalmente curten al cromo.

Dentro de sus ventajas se destaca un color claro o blanco al cuero, más suavidad, una sensación más natural y agradable al tacto. Además pueden alcanzar temperaturas de encogimiento de 70° C, se puede quemar el cuero sin el peligro de formación de cromo (VI) y se puede obtener un mejor rendimiento del cuero, aún mejor que con el curtido de cromo. (Calte.N, 2012).

Presenta como desventajas que tiene costos de producción levemente más altos comparados con el curtido al cromo (las técnicas nuevas han podido reducir esta diferencia) y requiere de más controles respecto al cromo. Además los cueros que no contienen metales pesados se pueden biodegradar más fácilmente que aquellos que contienen cromo y pueden ser incinerados, a diferencia de los cueros curtidos al cromo que en su combustión producen cromo hexavalente.

Esta combinación híbrida tiene ventajas con relación al curtido al cromo tradicional, destacándose un impacto menor en términos de demanda química de oxígeno (DQO), un altísimo porcentaje de óxido de cromo (III) fijado al cuero, wet blue más claros y uniformes, cueros uniformes llenos y con una firmeza excepcional, agua a tratar sin presencia de cromo, cueros con una aptitud de teñido sobresaliente, colores brillantes, limpios y uniformes y la posibilidad de formación de cromo hexavalente reducida al mínimo.

De todos los mecanismos de curtición mencionados los de mayor uso actualmente son el curtido vegetal y la curtición al cromo.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

1.2.4. Residuales generados en el proceso de curtido al cromo.

En el proceso de curtido de cueros al cromo se generan residuales líquidos de impacto ambiental significativo. (Gómez.J and Etcheverry.A, 2010) define que estas aguas residuales son vertidas a los cuerpos receptores con cargas de proteínas solubles liberadas por los cueros y con remanentes químicos de los productos utilizados. La mayoría de estos residuales presentan un impacto negativo al medio ambiente y a la salud humana, de ahí la importancia de su tratamiento antes de ser vertidos. Los residuales generados en esta sección del proceso de curtido son:

Proteínas y diferentes clases de sustancias orgánicas: Se encuentran las grasas y sustancias orgánicas que consumen oxígeno del medio a donde se descargan. Esta contaminación orgánica es expresada como demanda química/bioquímica de oxígeno, en términos de DBO y DQO. De ser muy elevada, puede resultar en un daño a la fauna del medio receptor.

Cromo: Utilizado en el proceso de curtido de pieles. El principal problema reside en la posibilidad de transformación del cromo (III) en cromo hexavalente por oxidación. El cromo trivalente, que es utilizado en curtiembres se convierte en hidróxidos insolubles en el agua y estas sales envejecen y se vuelven cada vez menos solubles, permaneciendo solo una pequeñísima parte en solución. Además solo una pequeña parte de sales de cromo trivalentes puede ser absorbida por las plantas, por lo que el cromo no puede acumularse en la cadena alimentaria.

Cloruros y Sulfatos: Aunque son productos químicos relativamente inofensivos, están volviéndose cada vez más problemáticos para las curtiembres porque las cantidades que se descargan en el medio y el hecho de que es extremadamente costosa su remoción causan serios problemas en la forma de salinización de aguas superficiales.

Residuos provenientes del cuero fresco (recortes) y de cuero en tripa: Los recortes de cuero crudo son un riesgo desde el punto de vista ecológico para las curtiembres ya que constituye un elemento que entra rápidamente en putrefacción y que no puede ser procesado ni aprovechado por la curtiembre.

Residuos sólidos cromados: Son los provenientes de recortes y rebajaduras de cuero curtido. La mayor parte de los residuos sólidos tienen un contenido de cromo tan elevado que son considerados tóxicos y deben descargarse únicamente en sitios especialmente destinados a tales efectos.

1.2.5. Producciones más limpias aplicadas al proceso de curtido al cromo.

La “producción más limpia” es una estrategia preventiva e integral aplicada a procesos, productos y servicios para incrementar la eficiencia y reducir los riesgos para los seres humanos y el medio

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

ambiente. Referido a los procesos, la producción más limpia incluye el uso eficiente de materias primas y energía, además de la reducción de contaminantes en la fuente. La experiencia con producción más limpia demuestra que se pueden implementar mejoras en el proceso industrial, con costos relativamente bajos y en algunos casos nulos. **(Martínez.P, 2004), (Rigola.M, 2000).**

“Producción más limpia” es la permanente aplicación de una estrategia ambiental y de negocio preventivo, integrado a los procesos, productos y servicios, a fin de incrementar la eficiencia, la productividad y reducir los riesgos sobre la población humana y el ambiente. Entre las medidas de producción más limpia, se proponen: buenas prácticas operativas, sustitución de insumos, mejor control de los procesos, cambios tecnológicos, diseño con menor impacto ambiental, recuperación y reuso al interior del proceso de producción y tratamientos **(CPTS, 2005).**

Dentro de estas técnicas se encuentran las planteadas por **(Pérez.Y, 2005)** donde sugiere la remoción de cromo de las aguas residuales teneras utilizando un sistema de adsorción continuo en el cual el relleno de la columna es bagazo modificado químicamente. Similar a este procedimiento, pero utilizando otro tipo de adsorbente, **(Sánchez.J et al., 2001)** plantea un proceso para la remoción y recuperación de iones cromo (III) mediante la adsorción en columnas de lecho fijo utilizando APG en forma de pellets como adsorbente.

Otra de las alternativas está basada en las recirculaciones de baños de licor de cromo, ya sea de forma directa o indirecta, reforzando dichos baños con sal y ácido sulfúrico para mantener condiciones idóneas. **(CONAGUA, 2014).**

(Díaz.A et al., 2006) evaluaron la recuperación del cromo a partir de las virutas del cuero producidas en el rebajado del mismo, por acción del carbonato de sodio como agente precipitante. Posteriormente, se obtiene sulfato básico de cromo por tratamiento con ácido sulfúrico y es reutilizado en el proceso de curtido mezclándolo con reactivo grado comercial, obteniendo cuero con parámetros de calidad comparables con los del cuero obtenido con sal de cromo comercial. En el proceso se requiere lavado del precipitado que contiene al cromo, con agua caliente para extraer los carbonatos.

(Cano.I et al., 2002) evaluaron la capacidad de la biomasa de desecho agroindustrial de sorgo para retener cromo de agua con concentraciones de 5 a 30 ppm y posteriormente se recupera el cromo por lixiviado de la biomasa con ácido clorhídrico. Encontraron que por esta metodología es posible descontaminar aguas con las concentraciones de cromo mencionadas, hasta niveles de 0,5 mg/L.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

(Ortiz.N, 2013) propone la reutilización y recirculación del cromo haciéndolo primeramente precipitar en presencia de soda cáustica para obtener hidróxido de cromo y posteriormente adicionar ácido sulfúrico para la obtención nuevamente de la sal de cromo comercial.

Según plantea (Gómez.J and Etcheverry.A, 2010), existen alternativas para abordar el problema de la presencia de cromo en los efluentes. Dentro de ellas están la sustitución parcial o total por otros elementos curtientes; la disminución de la concentración residual de cromo mediante la utilización de procesos que aumenten la fijación de cromo en el cuero y por último la reutilización del cromo contenido en los baños agotados.

(Gómez.J and Etcheverry.A, 2010), (Serrano.I, 2005) , (Roig.M et al., 2012) plantean el uso de baños recirculados de curtición como baño de piquelado o curtiente, disminuyendo en un 15% el consumo de sal curtiente en el proceso y obteniendo finalmente beneficios ambientales por la reducción de la contaminación.

1.2.6. Equipamiento empleado en la curtición de pieles al cromo.

Para desarrollar el proceso de curtido de pieles al cromo, el equipo que se emplea fundamentalmente son los llamados “bombos de curtido”, donde ocurren todas las reacciones que se producen en la piel y que la convierten en cuero.

Los bombos convencionales están basados en el uso de una fuerza de desplazamiento (rotación) que alcanza su óptimo de efecto mecánico al girar al 66% de la fuerza centrífuga para una masa dada, consiguiéndose una parábola en el desplazamiento de los cueros, lo que implica el levantamiento y caída de estos, además, ayudado por el uso de las estacas interiores, y el baño correspondiente, es importante considerar que en este movimiento se forma un ovillo de cueros en el centro del tambor, el cual debe ser permanentemente deformado para que el efecto mecánico sobre toda la masa sea uniforme, y por consecuencia, los efectos de la difusión de los productos químicos se lleve a cabo. (Campos.J, 2014).

Esto lleva a concluir que, desde el punto de vista ideal, todos los bombos, dependiendo de su diámetro y de la masa de carga permitida deberían de girar a una velocidad tal (r.p.m.) que se lograra el 66% de la fuerza de centrifugación, para lograr todos los beneficios mencionados anteriormente. A este efecto mecánico se le llama efecto “batiente”. (Campos.J, 2014).

Dentro de las limitaciones que presentan los bombos convencionales se encuentra la cantidad de energía necesaria (expresada en kW o hp) para desplazar toda la carga involucrada, lo que conlleva al uso de motores excesivamente grandes y por tanto, consumos excesivamente gravosos.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

1.2.7. Función del cromo (III) en el proceso de curtido.

El colágeno es la principal proteína de la piel cuya función es primariamente estructural. Está compuesta por fibras polipeptídicas de triples hélices que se unen por medio de puentes de hidrógeno para formar una red de fibras de colágeno. Los ácidos glutámico o aspártico en la estructura primaria contienen un grupo carboxílico (-COOH) libre en sus cadenas laterales. Estos grupos -COOH son claves para la coordinación del cromo en la estructura de la piel, para poder curtirla y darle el cambio de propiedades. (Covington.A, 1997).

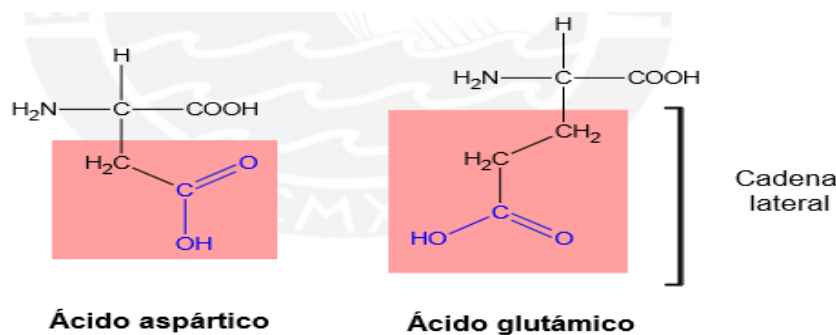


Figura 1.1. Estructura de los ácidos aspártico y glutámico con presencia de cadenas del grupo carboxílico.

En teoría, los grupos carboxilos (-COOH) podrían interactuar con el cromo (III) ya que hay dos pares libres de electrones en el átomo de oxígeno del hidroxilo (OH), que podrían coordinar con el metal. Sin embargo, los grupos -COOH no hidrolizados y sin carga no tienen gran afinidad por el ion metálico. Por eso, si se quiere una buena interacción, los -COOH deben desprotonarse primero y obtener una carga negativa que incremente su afinidad al complejo metálico positivo. Así será más fácil que el oxígeno coordine al cromo. (Rey.A, 2013).

El cromo puede coordinarse dentro de una triple hélice, ya sea haciendo un entrecruzamiento entre dos puntos de la misma fibra o entre fibras distintas de la hélice. Otra posibilidad es que el cromo coordine dos fibras provenientes de hélices distintas. (Covington.A, 1997).

Una vez que el cromo se ha incorporado en la estructura del colágeno, se obtiene un cuero térmicamente estable que puede resistir temperaturas de hasta 100°C sin tener un cambio estructural. La piel se vuelve más firme, capaz de mantener su forma, impermeable y resistente a la descomposición por vías bacterianas. El curtido y “*basificado*” deben darse con sumo cuidado, teniendo en cuenta la variación de los parámetros para poder producir los cueros deseados. Si el pH comienza siendo muy alto, la reactividad de la piel aumentará antes de que el cromo haya penetrado

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

lo suficiente, con lo cual se dará un curtido superficial. Si se lleva a cabo el proceso en pH muy bajo se tendrán velocidades de reacción muy bajas y no habrá una fijación adecuada del cromo. (Rey.A, 2013).

El nombre “basificado” puede resultar engañoso pues se puede pensar que la etapa se realiza a un pH básico, sin embargo se mantendrá su uso pues está establecido en la terminología del sector del curtido de pieles.

1.3. El cromo.

1.3.1. Propiedades físico-químicas.

El cromo (Cr) es un metal de transición de número atómico 24 que pertenece al grupo VI-B de la tabla periódica. Louis Nicolás Vauquelin descubrió el cromo en 1797, cuando produjo óxido de cromo (VI) mezclando el mineral crocoíta (cromato de plomo) con el ácido clorhídrico. En 1798, aisló cromo metálico por calentamiento del óxido en un horno de carbón vegetal. El nombre de este elemento químico deriva de la palabra griega chroma (χρῶμα), debido a las tonalidades brillantes de los compuestos. (Azario.R, 2014).

Es un metal pesado de color gris acero que se encuentra presente en tierras, rocas, fauna y flora y en las cenizas volcánicas como ion cromito ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Este elemento es utilizado en platinado con cromo y electroplatinado (ácido crómico), en la industria metalúrgica para hacer aleaciones como el acero inoxidable, en la industria del cuero y de la lana en los procesos de curtido, entre otros. Su extenso uso en actividades humanas, su toxicidad para las personas y su no biodegradabilidad en el medio natural son las principales razones por las que el cromo es considerado contaminante. (Montauban.R, 2013).

El cromo puede existir en estados de oxidación que van desde 0 a +6. Los diversos cambios químicos y biológicos que sufre el cromo en el ambiente dependerán de las condiciones que rigen su especiación. La solubilidad y la adsorción por los suelos y los sedimentos dependerán de la forma de las especies de cromo. Dentro de los intervalos de los potenciales redox y el pH que se encuentran comúnmente en los suelos, el cromo existe predominantemente como oxianiones de Cr (III) y Cr (VI). El Cr (VI) es un fuerte oxidante y solo existe en especies oxigenadas que son muy solubles y dependientes del pH. (Azario.R, 2014).

Como resultado del proceso de reducción, el Cr^{6+} se transforma a Cr^{3+} . Este catión, al pH del medio natural precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ion Cr^{3+} no precipita,

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

manteniéndose en disolución. La oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} es poco frecuente. De las dos especies, el Cr^{6+} es la más altamente tóxica. El Cr^{6+} es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr^{3+} y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, moléculas orgánicas normalmente y formar Cr^{3+} . Si el agua contiene poco material orgánico, el Cr^{6+} puede permanecer disuelto en ella durante largos períodos de tiempo. **(Facetti.J et al., 1998).**

Dentro de los métodos que se emplean para la determinación de cromo se encuentran:

Espectrometría de Absorción Atómica:

Según plantea **(Molina.C, 2013)** la espectrometría de absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente los metales del sistema periódico, dado que utiliza la absorción de la luz para medir la longitud de onda específica de cada átomo. Estos métodos son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (0,002 a 0,005 nanómetros). Esta limitada anchura de la línea crea problemas ya que para que se cumpla la relación lineal entre la absorbancia del analito y su concentración (Ley de Beer) es necesario que el ancho de banda de la fuente sea más estrecha que el ancho del pico de absorción.

Método colorimétrico:

Este método se utiliza para la detección del cromo (VI). Dicho analito se puede determinar por método colorimétrico que se basa en la reacción del cromo hexavalente con 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, lo que produce la formación de un compuesto desconocido de color rojo violeta. Éste puede ser medido espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540 nm y la absorbancia es proporcional a la concentración de cromo en la muestra. Para determinar cromo total la muestra debe ser sometida a digestión ácida y oxidación con permanganato de potasio, previo a la reacción con la difenilcarbazida. **(Severiche.C and González.H, 2013).**

1.3.2. Toxicidad del cromo.

Los seres humanos pueden exponerse al cromo al respirarlo, ingerirlo o por vía tóxica. La principal vía de entrada de cromo al organismo humano es a través de los vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. En concentraciones excesivas puede causar efectos perjudiciales a la salud tales como: lesiones cutáneo-mucosas, afección respiratoria, afecciones digestivas, acción cancerígena o bien efectos mutagénicos. **(Horton.R et al., 2006).**

El cromo (III) constituye un nutriente necesario para el metabolismo de la glucosa, las proteínas y las grasas en los mamíferos. Las señales de deficiencia en el ser humano incluyen la pérdida de peso y la reducción de la capacidad del organismo para extraer la glucosa de la sangre. El cromo se

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

encuentra primariamente en estado trivalente (III) o en el estado hexavalente (VI), el cual es un agente fuertemente oxidante. El cromo trivalente es un metal esencial necesario para la formación del factor de tolerancia a la glucosa y el metabolismo de la insulina. El cromo hexavalente es un irritante de piel y mucosas, con acción corrosiva en altas concentraciones. El cromo hexavalente también produce dermatitis alérgica de contacto. Estos compuestos hexavalentes son los de mayor toxicidad, se absorben bien por todas las vías, incluso la cutánea. El cromo hexavalente penetra en las glándulas sudoríparas y es reducido a cromo (III) que se liga a las proteínas y forma complejos antígeno-anticuerpo. Las sales de cromo trivalente (óxidos, sulfato) tienen un menor potencial de absorción, menor acción irritativa y la sensibilización es menos frecuente. **(Tomasina.F et al., 2005).**

Aunque los efectos tóxicos del cromo trivalente son menores a los del cromo (VI), conocido cancerígeno, éste puede ocasionar manifestaciones agudas y crónicas en las personas que hayan estado en contacto directo. En relación con los efectos sobre el medio ambiente acuático, el cromo trivalente puede ser oxidado a la forma hexavalente a un pH entre 5.5 y 6, proceso que es favorecido por la presencia de óxido de manganeso. **(Sánchez.J et al., 2001).**

Los residuos líquidos contaminados por cromo son uno de los más dañinos para el medio ambiente pues es un metal que al estar compactado es sumamente resistente. No se oxida ni al aire húmedo ni al aire seco y aún calentado con bastante intensidad se oxida sólo en pequeño grado. **(Pérez.Y, 2005).**

En vista de los efectos tóxicos del cromo, sus concentraciones son estrictamente controladas y reguladas por normativas gubernamentales en las industrias que lo utilizan, antes de su descarga final. Los tratamientos que se realizan en las industrias a los efluentes con cromo son la reducción química para transformar todo el cromo (VI) a cromo (III) o fijarlo a una resina de intercambio aniónico de tamaño industrial. **(Montauban.R, 2013).**

El cromo trivalente presente en los residuos de piel curtida puede sufrir modificaciones en sus propiedades químicas según el ambiente en que se encuentre. De hecho, cuando está en un medio básico o se combustiona en presencia de cal u otra sustancia alcalina tiende a transformarse a cromo hexavalente, forma mucho más tóxica de este metal. **(Pérez.Y, 2005).**

De acuerdo al análisis de toxicidad del cromo, es importante conocer los métodos de detección y las diferentes formas que existen para su eliminación pues constituye un metal pesado altamente contaminante.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

1.3.3. Tratamientos convencionales de eliminación de metales pesados en efluentes acuosos industriales.

Se entiende por metales pesados según lo planteado por (Gil.J, 2012) aquellos objetos, elementos o restos de éstos en desuso, contaminados o que contengan metales pesados como: plomo, cromo, cadmio, antimonio, bario, níquel, estaño, vanadio, zinc, mercurio. Incluyen líquidos de revelado y fijado, de laboratorios, medios de contraste, reactivos de diagnóstico in vitro y de bancos de sangre. Es necesario evitar la entrada de metales tóxicos a los medios acuáticos y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. Existen normativas establecidas que regulan las cantidades máximas de metal que pueden contener un efluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen. (Martín.M, 2008).

El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso, a veces, más complicado que cualquier otro proceso de fabricación o manufactura de productos, debido a que las aguas a tratar pueden tener una contaminación muy variable en cuanto a componentes orgánicos e inorgánicos, acidez o basicidad extrema y presencia de sustancias volátiles. Por tanto son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes. (Martín.M, 2008).

A continuación se realiza una breve descripción de las tecnologías que han alcanzado mayor desarrollo:

Precipitación química:

La precipitación química quizás sea la tecnología más empleada. Consiste en la eliminación del ion metálico indeseable disuelto por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo. Normalmente, las especies metálicas en disolución precipitan al aumentar el pH. El proceso tiene lugar al desolubilizarse el metal y formarse el precipitado. (Martín.M, 2008).

Intercambio iónico:

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tiene lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

Normalmente se trata de un proceso rápido y reversible y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida frente a otras tecnologías como la utilización de membranas o las extracciones orgánicas. (Sorava.H, 2004).

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

Adsorción:

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. Es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos.

Según plantea **(Treybal.R, 1988)** el adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean más fuertemente retenidas que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo.

Existen dos tipos de adsorción:

La adsorción física o adsorción de “Van der Waals”: es un fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas de un sólido y de la sustancia adsorbida. **(Treybal.R, 1988)**.

La adsorción química o adsorción activada: es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La resistencia de la unión química puede variar considerablemente, pudiendo los compuestos químicos identificables en el sentido usual no tomar realmente forma pero la fuerza adhesiva es generalmente mucho más grande que la encontrada en la adsorción física.

El sólido adsorbente universalmente utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas para la remoción de metales pesados es el carbón activado, el cual debido a su bajo costo y a su superficie no polar, es el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes; sin embargo, como no es selectivo puede adsorber componentes inocuos que se encuentren en proporciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos como los metales pesados. **(Martín.M, 2008)**.

Tecnologías de membranas:

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases; impidiendo su contacto íntimo y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. **(Martín.M, 2008)**.

La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes tiene una mayor complejidad. Las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos y ciertos valores de pH y son deteriorables por la presencia de microorganismos. **(Choi.H et al., 2005)**.

Dentro de los tipos de tecnologías de membrana más empleadas están la microfiltración y la ultrafiltración.

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

Procesos electroquímicos:

Las técnicas electroquímicas, según (Gil.J, 2012) muestran un buen grado de competencia en comparación con otros métodos de tratamiento (biológicos, fotoquímicos). Algunas de estas ventajas comparativas son su compatibilidad ambiental, versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, automatización y economía.

Extracciones orgánicas:

Las extracciones orgánicas o recuperación con disolventes son técnicas de separación bien establecidas y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes de efluentes industriales. Esta técnica se emplea fundamentalmente en procesos industriales a gran escala donde las concentraciones de contaminantes son elevadas. (Lankford.P et al., 1990), (Sorava.H, 2004).

Esta tecnología requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores, lo que incrementa de manera considerable los costos económicos. La tecnología no resulta económicamente viable. (Lankford.P et al., 1990).

1.3.4. Especiación del cromo.

El análisis de especiación se define como la separación y cuantificación de los diferentes estados de oxidación o formas químicas de un elemento en particular. Esta clase de análisis es esencial para poder predecir y modelar el destino, el riesgo y los efectos de un elemento químico en el ambiente. Aunque determinar la concentración total de un elemento es útil, la determinación de cada especie es un paso muy importante ya que permite estudiar el proceso que ha ocurrido. (Montauban.R, 2013).

Otros criterios (Dionisio.E, 2012) expresan que la especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente.

1.4. Escalado de reactores químicos.

El escalado es una tarea indispensable en toda actividad industrial. Ninguna planta de producción puede ser construida sin cálculos, estudios previos y demostraciones en condiciones diferentes a la escala comercial. Por esa razón, sobra recalcar la importancia de un buen proceso de escalado, especialmente en las industrias química y bioquímica. Esta tarea involucra actividades de diversas áreas del conocimiento como el mercadeo, el diseño de producto, la evaluación del producto, el diseño de la planta y la construcción de la misma. (Ruíz.A, 2009).

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

En **(Bisio.A and Kabel.R, 1985)** se define el escalado como la “operación y puesta en marcha de manera exitosa de una unidad de tamaño comercial cuyo diseño y procedimiento de operación se basan, en parte, en la experimentación y demostración a una escala más pequeña de operación”.

En la definición de **(Kossen.N, 1994)** se plantea que “El escalado es el diseño y construcción de una unidad o conjunto de unidades de procesamiento a gran escala, en la cual se toman como base los cálculos y experimentos a pequeña escala”.

De manera general, el escalado se entiende como la instalación y operación de un equipo a escala de tamaño industrial, cuyo diseño y condiciones de operación se basan en parte en la experimentación y demostración a una menor escala. A menudo, estas condiciones no pueden mantenerse o siquiera aproximarse cuando se realiza el proceso para producción industrial. Esta es una de las dificultades del escalado, pues el comportamiento del proceso no se debe a un solo factor sino a una serie de factores. La complejidad del sistema y el nivel de conocimiento del mismo suelen fijar el denominado factor de escala, que será mayor cuanto mayor sean la seguridad y la experiencia del proceso en estudio. En cualquier caso, debe entenderse que el escalado es un proceso intrínsecamente complicado debido a la combinación de múltiples factores. **(Ruíz.A, 2009)**.

El escalado se fundamenta en el llamado principio de semejanza o similitud. Este principio se refiere a las relaciones entre sistemas físicos de tamaños diferentes y es esencial para el cambio de escala de procesos químicos y bioquímicos. De manera general, los objetos y sistemas físicos poseen tres características: tamaño, forma y composición. Estas son independientes, puesto que, para un proceso específico, puede cambiar el tamaño y mantenerse la forma y la composición. El principio de semejanza está ligado al concepto de forma, pues supone que la forma es independiente del tamaño y la composición. **(Ruíz.A, 2009)**.

Según plantea **(Rodríguez.I and Blázquez.G, 2010)**, si la reacción a gran escala se realiza de forma discontinua y hay seguridad en que tanto la transferencia de calor como el mezclado son solubles, no debe haber problemas con el escalado y no es necesario que la cinética de la reacción y el mecanismo sean determinados.

Principios de similitud:

Similitud mecánica: Se requiere de las similitudes geométricas, cinemática y dinámica.

Similitud térmica: Cuando la transferencia de calor juega un papel importante, la relación altura de llenado del reactor (H) /diámetro del reactor (D_T) debe permanecer constante tanto en el modelo como en el prototipo (similitud geométrica).

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

Similitud química: Dada generalmente por grupos adimensionales que caracterizan los fenómenos del proceso y que permanecen constantes durante el escalado.

Dentro de las relaciones de proporción más comunes en el escalado de reactores se encuentran:

Tabla 1.1. Relaciones típicas de escalado.

Sistema	Escala de operación (kg/h)		Razón de escalado	
	Laboratorio	Planta piloto	Laboratorio a planta piloto	Planta piloto a comercial
Gaseoso(NH ₃ , CH ₃ OH)	0,01-0,1	10-100	500-1000	200-1500
Reactantes gaseosos, Productos Líquidos o Sólidos (Clorinación del benceno)	0,01-0,2	1-30	100-500	100-500
Reactantes líquidos, Productos Sólidos o Líquidos viscosos, (Polimerizaciones)	0,005-0,2	1-20	20-200	20-200
Reactantes Sólidos, Productos Sólidos (H ₃ PO ₄ , Cemento)	0,1-1,0	10-200	10-100	10-200

Fuente: (Rodríguez.I and Blázquez.G, 2010).

1.4.1. Criterios frecuentes de escalado.

Según plantea (Rodríguez.I and Blázquez.G, 2010) existen varios criterios para el escalado de reactores.

Potencia del agitador/volumen (P/V) constante:

Este criterio es apropiado cuando la tarea fundamental es el mezclado del líquido. Se considera como uno de los criterios más usados (Carpenter.K, 1986), (Smith.G, 1990) sobre todo en procesos controlados por carga. El número de Reynolds se incrementa con el volumen acorde a P/V constante.

Coefficiente de transferencia de calor constante:

Este criterio es apropiado cuando el problema fundamental en el reactor es la eliminación del calor generado por la reacción. Este criterio se fundamenta en igualar las ecuaciones del coeficiente de transferencia de calor para ambos sistemas. Para arribar al mismo coeficiente de transferencia de calor, las facilidades de eliminación de calor deben incrementarse debido a que la generación de calor es proporcional a V_I/V_s , mientras que el incremento del área superficial de transferencia de

Capítulo 1: Marco teórico-referencial de la investigación.

calor solo se incrementa en $(V_L/V_S)^{2/3}$. En algunos casos el uso de un serpentín u otro dispositivo adicional al reactor, contribuye a esto.

Velocidad de cizallamiento constante:

Este criterio mantiene constante la velocidad en los extremos de los agitadores. Muy usado en sistemas gas-líquido.

Número de Reynolds constante:

El mismo trae como consecuencia una disminución drástica de casi todos los elementos que componen el sistema de agitación, por tanto deberán calcularse las consecuencias en el escalado, por haberse adoptado ese criterio.

Tabla 1.2. Reglas y relaciones de escalado para reactores discontinuos.

Reglas de escalado	h'/h	Observaciones
Similitud Dinámica (Re=constante)	D/D'	Poco usado
Tipo de agitador y velocidad de agitación constante	$(D'/D)^{1-a}$	$a = 0,67$
Coefficiente constante	1	$N'/N = (D/D')^{2-(1/a)}$
Flujo calor/Volumen constante	D'/D	$N'/N = (D/D')^{(2a-2)/a}$
Potencia/volumen constante $P/V=constante$	$(D'/D)^{1,33a-1}$	Poco cambio en h $a=0,67$

Fuente: (Rodríguez.I and Blázquez.G, 2010).

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

2.1. Descripción del proceso tecnológico de producción de cueros.

El proceso de curtido de pieles tiene como finalidad transformar la piel de un animal en un producto imputrescible y con mejores propiedades. Para ello, la piel es sometida a una serie de etapas que la acondicionan y transforman. Estas etapas se encuentran representadas en la Figura 2.1.

Clasificación de las pieles.

Se clasifican las pieles saladas de acuerdo al específico establecido según la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de las pieles.

Grupo	Mínimo	Máximo	Peso promedio	Específico
Terneros	0	8	5	8
Terneros pesados	8,1	12	10	10
Pequeños	12,1	16	14	12
Ligero delgado	16,1	19	17,5	14
Ligero grueso	19,1	22	20,5	16
Mediano delgado	22,1	25	23,5	18
Mediano grueso	25,1	28	26,5	20
Grande	28,1	31	29,5	22
Pesado	31,1		34	24

Recorte en sal.

Las pieles son recortadas con el fin de eliminar las partes inservibles y posteriormente se pesan hasta lograr un valor promedio de 3500 kg, para luego ser llevadas al proceso en la etapa de remojo – pelambre.

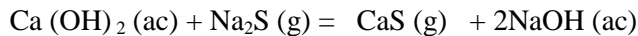
Remojo.

El remojo es la primera operación a la que se someten las pieles y se realiza en los bombos. El objetivo de la operación es limpiar las pieles de todas las materias extrañas y devolverles la hidratación e hinchamiento que tenían cuando eran pieles frescas, de esta forma se eliminan de la piel la sangre y la linfa.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Pelambre.

Se elimina totalmente el pelo y la epidermis, se saponifican parcialmente las grasas y se produce un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno con el fin de prepararla para el proceso de curtición. Se trata entonces de pelambres que además de hidróxido de calcio y sulfuro de sodio, contienen sulfuro de calcio e hidróxido de sodio como consecuencia de la reacción de doble descomposición:



Luego se lavan las pieles para posteriormente realizar la operación de descarnado.

Descarnado.

El principal objetivo de esta operación es la limpieza de la piel eliminando la endodermis. Dichos tejidos deben quitarse en las primeras etapas de la fabricación del cuero, con el fin de facilitar la penetración de los productos químicos aplicados en fases posteriores y tener un espesor lo más regular posible para la adecuada realización de los procesos posteriores.

En las máquinas de descarnar las pieles se someten por el lado de la carne a la acción cortante de unas cuchillas que van colocadas sobre un cilindro y a partir del centro en doble espiral.

Recorte en cal.

Una vez descarnada la piel se recortan las partes inservibles (restos de carnaza). Estas pieles recortadas se pesan y se llevan al bombo de curtición.

Desencalado- Rendido

El desencalado es la operación que sirve para eliminar la cal y productos alcalinos del interior de la piel, y por lo tanto la eliminación del hinchamiento alcalino de la piel apelambrada. Es muy conveniente usar un agente desencalante: las sales amónicas son las más empleadas en este caso.

El objetivo del rendido es lograr por medio de enzimas proteolíticas un aflojamiento y ligera peptización de las estructuras del colágeno, pelo y grasas. Esta operación puede realizarse en conjunto con el desencalado o separado de este. Terminada la operación del rendido las pieles se deben lavar muy bien con agua fría, para cortar el efecto del rendido y para atemperar las pieles a la temperatura idónea del piqué.

Piquelado.

El piquelado puede considerarse como un complemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido; además se prepara la piel para la posterior operación de curtición. En la operación del piquelado se trata la piel desencalada y rendida con productos ácidos (ácido

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

sulfúrico y fórmico), que incorporan a la piel una importante cantidad del mismo y además hacen disminuir el pH a 2,8-3,2; lográndose eliminar totalmente el contenido alcalino de la piel.

Curtición- neutralización.

En esta operación las pieles piqueladas se curten en una sola operación directamente con las sales básicas de cromo trivalente. La finalidad de esta operación es la estabilización irreversible de las perecederas sustancias de la piel. En el curtido las propiedades físico-químicas cambian totalmente pasando la piel al estado de cuero.

La principal acción del neutralizado es eliminar parte del exceso de ácido sulfúrico que procede del piquelado. Esta operación eleva el pH del cuero y con ello sustituye la carga positiva y facilita la penetración de los productos aniónicos en las operaciones de recurtición, tintura y engrase. En la operación de neutralizado la sal de cromo fijada se basifica de una forma más o menos lineal al aumentar el valor del pH. Por encima del pH = 5 pueden ya existir ciertos problemas de descurtición.

Exprimido.

El cuero curtido al cromo contiene entre un 70 -75% de agua y para poderlo trabajar bien en las operaciones restantes es necesario reducir la humedad a un 45 - 60%, esto significa la eliminación de la mayor parte del agua que se encuentra en las fibras del cuero y es realizada en la máquina de exprimir.

Selección en azul (Wet Blue).

Los cueros son seleccionados visualmente de acuerdo a su área de aprovechamiento según la cantidad de efectos que presentan en la flor para diferentes específicos ya sean poro, liso o grabado y se clasifican en correspondencia con el área aprovechable según la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Clasificación del cuero Wet Blue.

Clase de calidad	Área aprovechable (%)	Área no aprovechable (%)
B	75-84	25
C	60-74	40
D	45-59	55
E	30-44	70

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Clase B: Arrugas pronunciadas que cubran 2/3 partes del cuero. Zonas del cuero afectadas con marcas de hierro, venas finas, picaduras de garrapatas poco visibles y arañazos cicatrizados visibles. Marcas del proceso.

Clase C: Arrugas pronunciadas que cubran ¾ partes del cuero. Zonas del cuero afectadas con marcas de hierro, venas finas, picaduras de garrapatas visibles y arañazos no cicatrizados. Marcas de sal que cubran hasta un 40% del cuero.

Clase D: Arrugas pronunciadas que cubran todo el cuero. Zonas del cuero afectadas con marcas de hierro y picaduras de garrapatas profundas, venas gruesas y arañazos abiertos. Marcas de sal que cubran hasta un 50% del cuero.

Clase E: Arrugas pronunciadas que cubran todo el cuero. Zonas del cuero afectadas con marcas de hierro y picaduras de garrapatas profundas, venas gruesas, arañazos y heridas abiertas. Marcas de sal que cubran hasta un 60% del cuero.

Medición y enfalde.

Los cueros son medidos de acuerdo a su área de aprovechamiento y se enfaldan en parles cubiertos de nylon, listos para su comercialización.

Teñido, engrasado y recurtido.

El cuero que no clasifica en las clases de calidad C, D y E, como se muestra en la Tabla 2.2 se denomina cuero de rechazo y se destina para la producción nacional. Este cuero se divide en la máquina de dividir, separándose la flor y el rebajo por el otro extremo de la máquina. El rebajo se recorta y se empaca en parles (se origina la culata y la cabeza) y este recorte en azul se vende. Por otro lado la flor al salir por la máquina de dividir se fracciona por la espina dorsal en hojas y luego es calibrada para uniformar el espesor (de este proceso se origina la viruta). Luego se pesan para cargar los bombos de recurtición, teñido y engrase y en dependencia de la tecnología a utilizar serán los productos químicos que se emplearán para el teñido del cuero.

Secado - suavizado.

El cuero teñido es colocado en carros, reposa y luego se exprime, se estira y se devena en un equipo destinado a estos fines hasta una humedad del 50-60%. Después de pasar por esta máquina se procede al secado del cuero donde una parte del mismo se coloca en el secadero aéreo y cuando alcanza el grado de humedad requerido (20-22%) se abatanan en el bombo de abatanado y una vez suavizado pasa al secadero Toggling. Aquí el cuero se coloca en tableros para ser estirado y secado

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

hasta alcanzar el grado óptimo de humedad siendo de 14-16%, pasando posteriormente al área de acabado.

La otra parte del cuero pasa por el secadero al vacío, secándose a una temperatura y tiempo dado según el específico utilizado. Luego se coloca en el secadero aéreo para aclimatar el cuero hasta el día siguiente, que se suaviza en la máquina de suavizar y después pasa al área de acabado.

Acabado.

El cuero teñido que necesita ser pintado (engrasada, hoja laca y grabada) pasa para la etapa de acabado, y el cuero que no requiere este proceso (tireta, guantes de trabajo, guante de beisbol y forro) se selecciona en correspondencia con las clases de calidad, después se mide y se enfalda con destino al almacén.

El cuero se pinta y se seca, pasando luego a ser satinado para fijar las capas del acabado. En ocasiones se requiere de otra capa de pintura después de ser satinado.

Medición y enfalde.

Una vez terminada las etapas anteriores pasa a ser seleccionado de igual forma que el cuero que no se sometió al proceso de acabado, se mide y se enfalda con destino al almacén atendiendo a las mismas clases de calidad, según la Tabla 2.2, que se emplean para seleccionar el cuero Wet Blue. Las características del producto final están reportadas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Características del producto final.

Parámetro	Proporción
Humedad	12-18%
Grasas	Piel Engrasada 12-16%
	Otros 3-8%
Óxido de cromo mínimo	3%
pH mínimo	3,5
Resistencia a la Tracción	19,6 N/mm ²
Resistencia al Desgarre	29,4 N/mm ²
Alargamiento de la Rotura	45-75%
Resistencia a la Flexión	50000 Flexiones

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

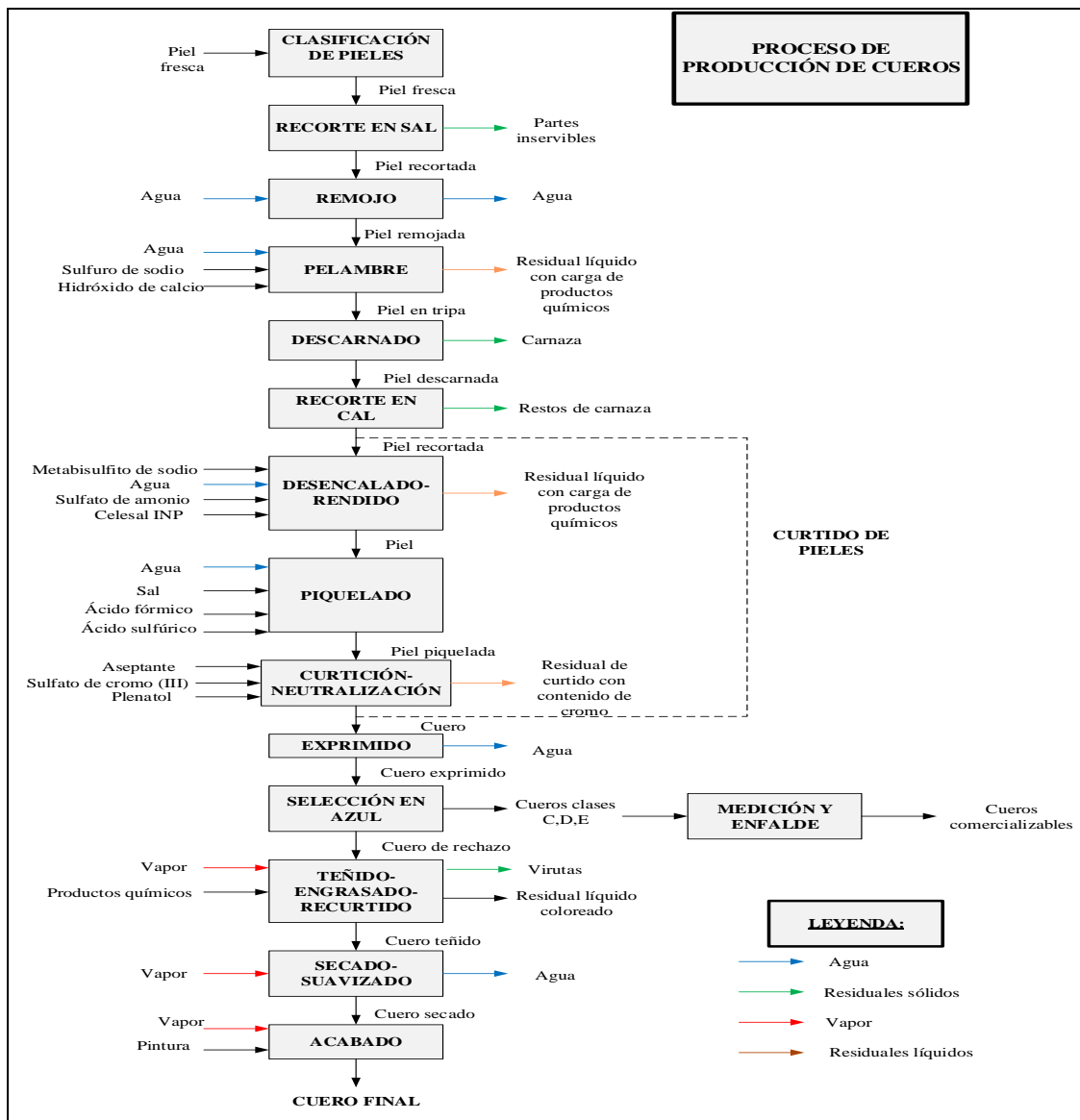


Figura 2.1. Diagrama de bloques del proceso de producción de cueros.

2.2. Proceso de curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Las operaciones físico-químicas que se desarrollan en la sección de curtido de pieles son: desencalado-rendido, piquelado y curtido-neutralización, donde se requiere el uso de productos químicos como materias primas fundamentales que convierten la piel en cuero totalmente imputrescible.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

2.2.1. Materias primas utilizadas en el proceso de curtido de pieles.

Las materias primas utilizadas en las diferentes operaciones que abarcan la curtición se caracterizan de acuerdo a sus propiedades físico-químicas así como a los riesgos que provocan a la salud humana. Su caracterización está reportada en el Anexo 1. Los datos obtenidos están referenciados de las fichas de seguridad de dichos productos, incluyendo las fichas de Cromogenia pertenecientes a los productos químicos específicos del curtido de pieles. La Tabla 2.4 reporta el nombre de las materias primas.

Tabla 2.4. Materias primas utilizadas en el proceso de curtición.

Materias primas	
Piel salida de descarnado	Ácido sulfúrico
Bisulfito de sodio	Ácido fórmico
Sulfato de amonio	Tripsol doble
Sulfato de cromo (III)	Plenatol SRB-2
Cloruro de sodio	Celesal INP
Aseptante WE	

2.2.2. Equipamiento utilizado en el curtido de pieles.

En el curtido de las pieles realizado en la tenería se utilizan bombos correspondientes al Modelo Multiacción MV 8401982-4 que se emplean en las operaciones de pelambre-curtido-recurtido (teñido). Estos permiten un aumento de la carga y proporcionan una alta productividad y mejor calidad al cuero. Además permite una producción más flexible lo que beneficia a las pequeñas, medianas y grandes escalas. (MICHELON.COMPANY, 2014).

Presentan paletas planas o en forma de picos o estacas, dispuestas radialmente o no, que no son muy eficientes y pueden comprometer la calidad final del cuero al provocarle marcas, arrugas o rajaduras.

Estos bombos requieren además de accesorios que incluyen discos, pistones y poleas de hierro fundido, válvulas, palancas y tanques auxiliares para el mezclado de productos químicos.

Entre las principales ventajas que presentan se encuentran: mejor calidad en el cuero procesado, se reduce el consumo de agua (hasta un 50%), de energía y efluentes. Además se minimizan los costos

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

de la empresa pues para un mismo número de equipos y área física aumenta la productividad y disminuye la energía eléctrica. Estos bombos tienen un consumo de potencia de 30kW.

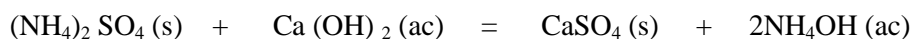


Figura 2.2. Bombos de curtido de pieles.

2.2.3. Procesos químicos presentes en el curtido de pieles.

Proceso de desencalado.

La operación de desencalado es la operación donde se logra reducir la resistencia de las fibras hinchadas que se oponen a la tensión natural del tejido fibroso, esto hace que disminuya suficientemente la histéresis del hinchamiento. En esta etapa se utilizan fundamentalmente el bisulfito sódico o el metabisulfito de sodio (entre el 0,3 y el 1 %), el cual evita la formación de sulfuro de hidrógeno que es un gas altamente tóxico y mortal a concentraciones relativamente bajas. Además hay presencia de sales de sulfato de amonio que actúan como agentes desencalantes. La reacción que se produce con estas sales se muestra a continuación:



Cuando el desencalado es insuficiente se dificulta la penetración de los ácidos en el piquelado y por tanto se retarda la difusión del cromo a través de la piel. Cuanto mayor sea la cantidad de cal que se deja en el interior de la piel, más duro y mayor resorte tendrán los cueros terminados. El pH de esta operación está en un rango de 8,5-9,0.

Proceso de rendido.

Esta operación contribuye a proporcionar un tacto más blando y suave a la piel y además aumenta la capacidad de la misma de ser permeable a la entrada de aire. Se emplea como materia prima fundamental en esta operación el tripsol como agente de rendido al ejercer una acción de limpieza de la “flor” y emulsionar parcialmente las grasas naturales.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Un rendido insuficiente produce una piel dura y quebradiza que marca más la vena de sangre. Un rendido excesivo producirá una piel más blanda pero vacía y suelta de “flor”.

Proceso de piquelado.

El papel del piquelado durante el procesamiento de pieles consiste en asegurar que el colágeno esté a un pH lo suficientemente bajo para que las sales de cromo puedan penetrar sin una reacción inmediata en la superficie, logrando así eliminar de la piel la cal combinada con el colágeno e interrumpiendo la acción enzimática del rendido. Se utiliza en esta operación el cloruro de sodio con el fin de evitar el hinchamiento ácido del colágeno. Para que una sal sea efectiva como agente curtiente debe penetrar adecuadamente en la estructura de la piel y acomplejarse a las fibras de la misma. Así mismo, antes de haber penetrado, debe mantenerse soluble pues, si precipita, será eliminada de la solución y ya no podrá interactuar con las fibras de la piel. Esto limita el rango de pH en que debe realizarse el curtido dado que el cromo (III) forma hidróxidos insolubles a pH básicos. Sin embargo, se necesita asegurar un ambiente ligeramente menos ácido para que los grupos carboxilos (-COOH) puedan desprotonarse y así puedan ser nucleófilos más efectivos que logren coordinar al cromo. Es por esto que el curtido comienza a un pH entre 2,5-3,0; dejando que las pieles se remojen en los baños de cromo por varias horas. Esto da tiempo para que las especies de cromo puedan dispersarse adecuadamente y penetrar profundamente en la piel. Una vez que se ha logrado esto, el pH de la solución es aumentado de modo que los carboxilos del colágeno se desprotonan y puedan reaccionar con el cromo. Esta etapa de “basificado” es sumamente importante en la fijación del cromo.

Se utilizan en esta operación ácidos como el fórmico y el sulfúrico para estabilizar el pH antes de curtido.

La operación del piquelado es muy importante en lo que respecta a la operación posterior de curtición, ya que si la piel no estuviera piquelada, el pH sería elevado y las sales del agente curtiente mineral adquirirían una elevada basicidad reaccionando rápidamente con las fibras de colágeno, lo que produce una sobrecurtición en las capas más externas que dificulta la difusión del curtiente en las capas internas, produciendo una contracción en la capa de “flor” y una precipitación sobre la “flor” del agente mineral hidrolizado.

Para no crear tensiones internas y no provocar arrugas, el cuero debe tener en todo su espesor un pH adecuado antes de la adición del cromo. Por ello, el tiempo de rodaje del píquel debe ser lo suficientemente largo como para asegurarse de la uniformidad de la penetración del ácido.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Proceso de curtido-neutralización.

El principal objetivo de esta operación es convertir una piel en tripa sujeta a putrefacción en un material resistente (que no se pudra) denominado cuero.

La curtición al cromo se realiza en baño nuevo, como las pieles son ácidas y al iniciarse el proceso no están curtidas, hay que añadir sal común al agua para evitar que las pieles se hinchen lo que perjudicaría su calidad. En un período de 18 horas pueden transformarse las pieles en tripa en pieles curtidas (cuero).

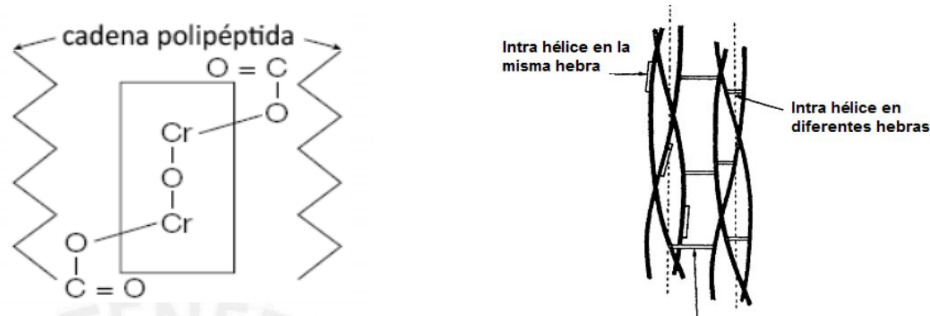


Figura 2.3: Interacción del cromo (III) en la formación de entrecruzamientos de cadenas de colágeno.

La etapa propia de curtido es dirigida de tal modo que al inicio el cromo y la piel no reaccionan inmediatamente (baja reactividad de las sales de cromo con las fibras de colágeno); esto se logra disminuyendo el pH al inicio del proceso. Durante la operación, cuando el cromo atravesó completamente la piel, el pH puede ser aumentado para modificar la reactividad de las sales de cromo, iniciándose la basificación y provocando el curtido de la piel.

Cuando el pH aumenta durante la curtición, un mayor número de iones hidroxilo (OH⁻) penetran en el complejo cromo-colágeno y la reactividad de la proteína se incrementa y tiene lugar la reacción de curtición. Al término de la basificación, la basicidad del complejo es alta y los iones sulfato (SO₄²⁻) de la sal básica de cromo son parcialmente desplazados del complejo al igual que otros iones enmascarantes presentes a medida que la proteína aumenta su afinidad por los complejos de cromo. (Córdova.H et al., 2013).

Se debe además elegir agentes basificantes de reacción lenta que al final lleguen a un pH entre 3,8-4,2 y emplear enmascarantes bien elegidos que garanticen la finura de la “flor” al inicio de la curtición, en este caso se utiliza el plenatol SRB-2.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

En esta operación de curtido se pueden presentar problemas frecuentes ocasionados fundamentalmente por el moho, el cual se logra con la piel apilada húmeda y a $\text{pH} > 4$. El desarrollo del moho aumenta con el aumento de la temperatura, pues se alimentan de la grasa del cuero. Los más comunes son el moho rojo y el verde. Para eliminar esta acción se utiliza en el curtido el aseptante WE.

2.2.4. Factores que influyen en el curtido de pieles.

Existen factores que ejercen influencia sobre los procesos químicos mencionados y por ello es preciso que sean analizados para poder garantizar que en la entidad se desarrolle un curtido eficiente. Dentro de estos factores se pueden mencionar:

Grosor de la piel: Este factor provoca que de acuerdo al específico utilizado en el proceso se analice el tiempo necesario para desarrollar el desencalado pues cuanto más gruesa es la piel, se requiere más tiempo para lograr un desencalado eficiente. De acuerdo a la carta tecnológica de la tenería, que se muestra en el Anexo 2, el proceso de desencalado transcurre durante 125 minutos lo que permite un proceso adecuado para todos los tipos de pieles a curtir.

Efecto mecánico: Es un factor de influencia en todo el proceso de curtido debido a que las paletas que presenta el bombo en su interior pueden dañar la piel, al menos mientras está hinchada. Por ello se trabaja a velocidades de rotación de $8-12 \text{ min}^{-1}$ para evitar tanto roturas en la fibra de la piel como en la llamada parte “flor”.

pH de trabajo: Este factor es el más importante del proceso debido a que es el único parámetro de control que se utiliza para el curtido de las pieles. Además, según la procedencia del específico utilizado, cada rindente tiene su pH óptimo de trabajo.

Calidad del proceso precedente: Las operaciones químicas que transcurren durante el curtido de la piel deben garantizar que la etapa precedente sea correcta pues son procesos que acondicionan a la piel para lograr una adecuada fijación del cromo al colágeno.

Concentración y basicidad: Como resultado de las etapas anteriores, se requiere que sea suministrado en el curtido la cantidad de sulfato de cromo (III) necesaria pues un aumento de la misma provoca que el pH disminuya y esto trae consigo que se reduzca la fijación del cromo a la piel.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

2.3. Residuales líquidos generados en el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

2.3.1. Caracterización de los residuales líquidos de curtición.

En la sección de curtición en la tenería, como resultado del proceso de curtido de pieles, se realizan tres drenados de efluentes, siendo el de mayor impacto ambiental el drenado final por la presencia de sulfato de cromo trivalente, como se muestra en la Figura 2.4.

En el desarrollo de este trabajo es preciso analizar las características del efluente final de curtido que es vertido al medio ambiente y para ello se tomaron en consideración el pH, la concentración de cromo total, la demanda química de oxígeno (DQO) y la conductividad; como parámetros que reflejan el impacto que causan estos efluentes al medio ambiente; aplicando la metodología del Standard Methods (APHA et al., 2005). La Tabla 2.5 reporta el equipamiento utilizado para la realización de estas determinaciones analíticas.

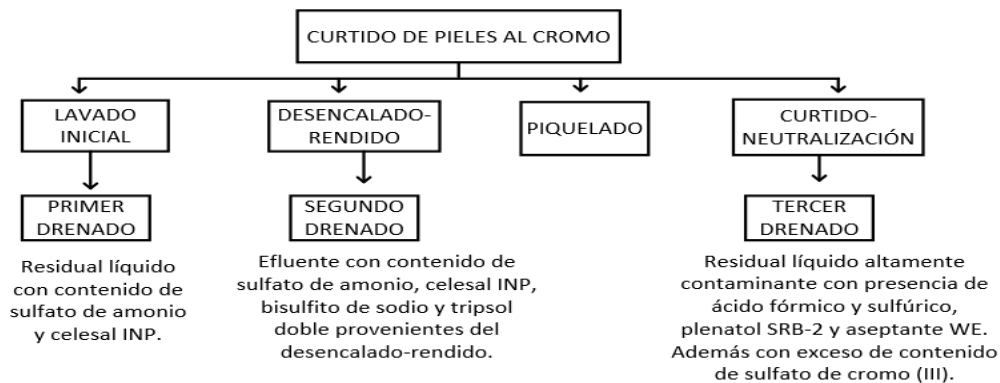


Figura 2.4. Efluentes generados en la curtición de pieles en la tenería.

Tabla 2.5. Equipamiento utilizado para las determinaciones analíticas.

Parámetros	Equipo de medición	Modelo
pH	pH-metro	HANNA Instruments, HI-221, con una precisión de ± 0.01
Concentración de cromo total	Espectrofotómetro de absorción atómica	Atomic Absortion Spectrophotometer PG 990
Conductividad	Conductímetro	MODEL DDSJ- 308
DQO	Valoración colorimétrica	

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

A partir de la implementación de estas técnicas se obtuvieron como resultados los mostrados en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Caracterización del residual final de curtido.

Parámetros	Unidades	Valores promedios
pH	unidades	3,8-4,0
Concentración de cromo total	mg/L	5000-6000
Conductividad	$\mu\text{S}/\text{cm}$	48000-50000
DQO	mg/L	2900-3000

Los resultados de la Tabla 2.6 reflejan que el contenido de cromo presente en las aguas residuales de curtido incumple la NC 27:2012 como consecuencia de que es vertido al medio sin previo tratamiento. Además hay presencia en estas aguas residuales de salinidad como consecuencia de la sal empleada en la etapa de recorte en sal, seguida por las elevadas salinidades de los baños de piquelado, lo cual provoca que los valores de conductividad sean del orden de 50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores de pH están dentro del rango establecido para el proceso (3,8-4,2) y la DQO reporta resultados elevados con relación a la NC 27:2012. Este parámetro da una medida del contenido de materia oxidable dentro del efluente, tanto orgánica como inorgánica, es decir, indica la cantidad de oxígeno que será consumido cuando dicho efluente sea vertido a los cuerpos de agua.

2.3.2. Estudio de especiación del cromo.

Para analizar el efecto del pH sobre las especies de cromo que permanecen en disolución se ha obtenido el diagrama de equilibrio termodinámico del cromo utilizando el programa Medusa para una concentración de 6000 mg/L equivalente a 115mM (la mayor concentración del residual caracterizado). La Figura 2.5 muestra este estudio de especiación.

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

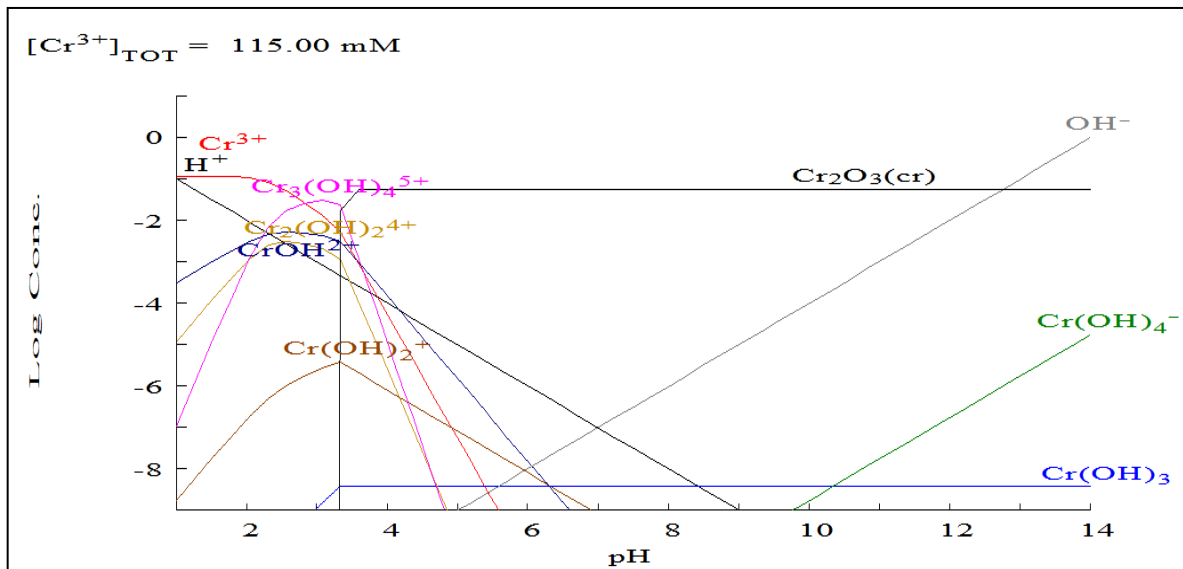
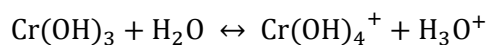
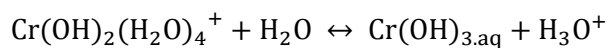
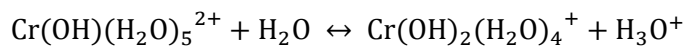
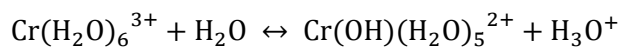


Figura 2.5. Diagrama de equilibrio termodinámico del cromo.

La presencia, concentración y forma del cromo trivalente como ion libre en el ambiente depende de procesos químico-físicos tales como: la hidrólisis, la formación de complejos, reacciones redox y adsorción. Como par iónico libre el Cr (III) existe como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y como los productos de su hidrólisis: el $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{\text{aq}}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+_{\text{aq}}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ los cuales predominan en solución en un rango de pH de 4 -10. (Sotelo.A, 2012).

Las reacciones que se generan como resultado del proceso de hidrólisis muestran las siguientes especies de cromo:



Los resultados obtenidos indican que las principales especies de cromo presentes a pH ácido son: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ y $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Se observa además que la forma predominante del cromo a $\text{pH} < 3$ es Cr^{3+} . La especie $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ se forma en un intervalo de pH entre 2,5-6,5; mientras que

Capítulo 2: Tecnología actual de curtición de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

las especies $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ y $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ tiene formación a $\text{pH} < 5$. A valores de $\text{pH} > 3$ la forma predominante es $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y la solubilidad del hidróxido es mínima. A mayores valores de pH , por ejemplo a $\text{pH} = 10$ se forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y aumenta la solubilidad del cromo. No se observa evidencia de la ocurrencia de complejos polinucleares del tipo $\text{Cr}_m(\text{OH})_n^{3m-n}$. Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables.

Como resultado del análisis del diagrama se deriva que la especie química de cromo presente en el curtido de pieles es el cromo (III) debido al pH ácido de la curtición (3,8-4,2).

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

El panorama actual de la industria del curtido exige que la misma haga uso de toda su capacidad para implementar métodos más eficaces en sus procesos que permitan: ahorro de materiales, optimización del consumo de agua y disminución de la carga contaminante. El reciclaje de los baños residuales de curtido al cromo es una práctica que ha adquirido importancia, en estos últimos tiempos, por las reducciones que se logra en el consumo de cromo y en la concentración del mismo en el efluente a verter.

3.1. Determinación de alternativas tecnológicas.

Desde el punto de vista ecológico y económico se plantearon dos alternativas encaminadas a la reducción del contenido en cromo en los efluentes de curtido, evaluando la disminución de la concentración residual de cromo mediante la utilización de procesos que aumenten la fijación del cromo en el cuero y por último la reutilización del cromo contenido en los baños agotados. Teniendo en cuenta la bibliografía reportada en el Epígrafe 1.2.5 referida a los métodos de remoción de cromo en las tenerías aplicando producciones más limpias y de acuerdo a la caracterización del estado actual de la tenería “Patricio Lumumba”, fueron propuestas las siguientes alternativas tecnológicas:

I. Utilización de sulfato de cromo (III) en disolución y recirculación del efluente final.

Es un proceso de curtición que se desarrolla similar a la tecnología implementada actualmente en la fábrica, pero en la etapa de curtido propiamente dicha se prepara una disolución de sulfato de cromo trivalente que tiene igual contenido de cromo (visto como especie química) que cuando se utiliza en estado sólido, utilizando para la homogenización del mismo un agitador. Finalmente se separan los sólidos del residual líquido, éste se regenera y reutiliza como baño de curtido en el próximo ciclo. La Figura 3.1 esquematiza esta alternativa.

II. Utilización de sulfato de cromo (III) sólido con recirculación del efluente final.

Consiste básicamente en un proceso convencional de curtido, utilizando sulfato de cromo trivalente en estado sólido, en el que el baño residual final no se drena, sino que se refuerza con sal (cloruro de sodio) y la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para ser utilizado como baño para la siguiente partida de curtido. Lo anterior se va realizando partida tras partidas durante varios ciclos. La Figura 3.2 muestra la implementación de esta alternativa.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

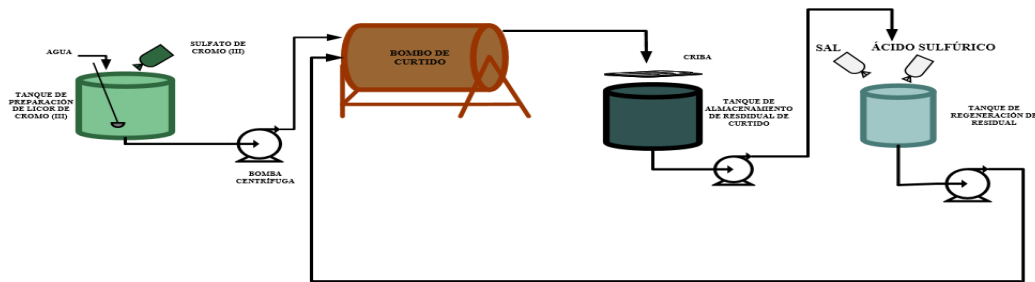


Figura 3.1. Alternativa I.

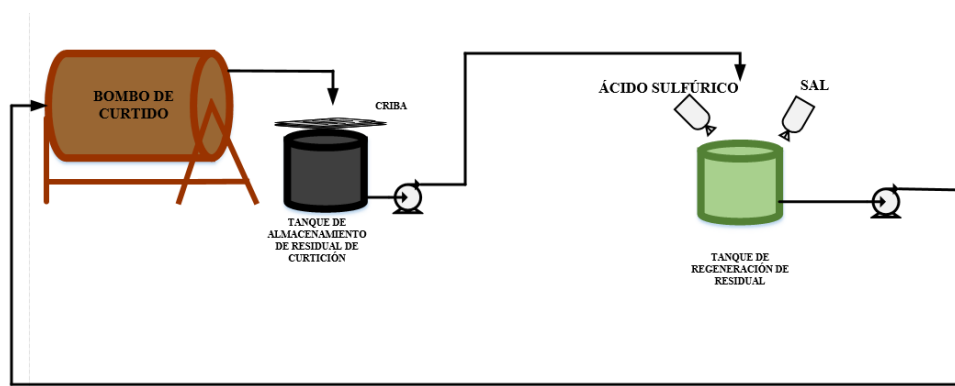


Figura 3.2. Alternativa II.

Es importante considerar en ambas alternativas que la cantidad de curtiente de cromo que se emplea en el curtido disminuye con respecto al proceso actual pues solamente se utiliza la necesaria para completar las necesidades del proceso.

3.2. Estudio de alternativas a nivel de laboratorio.

Para la realización de los experimentos se trabajó con un tipo de piel correspondiente a un ternero mediano grueso (20 líneas). Fueron utilizadas en cada experimento seis muestras de dimensiones 9,0 x 7,0 cm y la piel inicial tenía un peso promedio de 310 gramos en todos los casos. Se empleó para las determinaciones analíticas una balanza correspondiente al Modelo YP 300 1N, un pH-metro Modelo HANNA Instruments, HI-221, con una precisión de $\pm 0,01$ y un espectrofotómetro de absorción atómica Modelo Atomic Absortion Spectrophotometer PG 990.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

El procedimiento experimental realizado se desarrolló determinando inicialmente la cantidad de sulfato de cromo (III) requerido según la carta tecnológica mostrada en la Tabla 1 del Anexo 2. Trabajando para un volumen de un litro, se determinó la concentración másica de sulfato de cromo (III) inicial para desarrollar el proceso original en cada una de las alternativas y como resultado del mismo se obtuvieron residuales con contenido de cromo. Por tanto, para la primera recirculación se determinó la concentración másica como la diferencia entre la inicial y la concentración presente en el efluente del proceso original. De esta forma se obtuvieron las concentraciones másicas requeridas para desarrollar el experimento de la primera recirculación. De igual forma se determinó el contenido inicial de cromo necesario para el segundo reciclo. El efluente de salida de esta recirculación constituyó la concentración de cromo (mg/L) presente en el efluente a verter. Los datos de pH obtenidos en todos los casos fueron los parámetros de control que garantizaron la correcta ejecución del curtido a escala experimental.

Los resultados experimentales se muestran en las Tablas 3.1-3.3 y las Figuras 3.3-3.4 esquematizan estos resultados así como el porcentaje de remoción de cromo por etapas.

Tabla 3.1. Proceso de curtido con sulfato de cromo (III) en disolución.

Experimentos	$c(\text{Cr})_i$ (mg/L)	pH ₁	pH ₂	pH ₃	$c(\text{Cr})_f$ (mg/L)	Peso final (g)
Original	20150	8,35	8,51	4,08	2060	337,52
Réplica 1	20150	8,38	8,56	4,15	2126	341,45
Réplica 2	20150	8,33	8,67	4,20	2084	326,79

Tabla 3.2. Primera recirculación con sulfato de cromo (III) en disolución.

Experimentos	$c(\text{Cr})_i$ (mg/L)	pH ₁	pH ₂	pH ₃	$c(\text{Cr})_f$ (mg/L)	Peso final (g)
Original	18090	8,17	8,52	4,12	1563	347,50
Réplica 1	18024	8,23	8,60	4,13	1494	351,46
Réplica 2	18066	8,18	8,65	4,16	1578	347,79

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Tabla 3.3. Segunda recirculación con sulfato de cromo (III) en disolución.

Experimentos	$c(\text{Cr})_i$ (mg/L)	pH_1	pH_2	pH_3	$c(\text{Cr})_f$ (mg/L)	Peso final (g)
Original	16527	8,21	8,67	3,97	1211	345,50
Réplica 1	16530	8,23	8,64	3,98	1195	337,42
Réplica 2	16488	8,24	8,70	4,11	1220	347,43

pH_1 : pH inicial, pH_2 : pH de desencalado-rendido, pH_3 : pH de curtido, $c(\text{Cr})_i$: Concentración inicial de cromo, $c(\text{Cr})_f$: Concentración final de cromo.

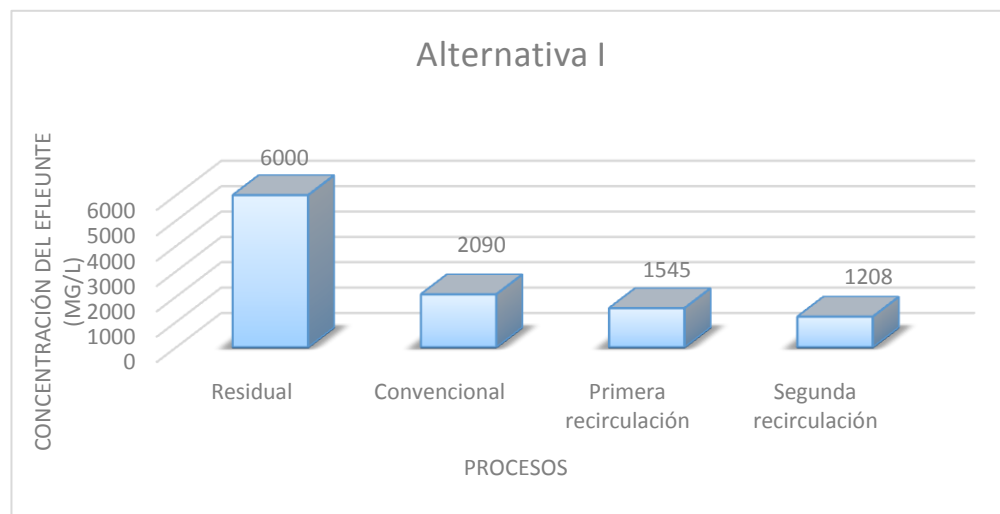


Figura 3.3. Concentraciones promedios de cromo a la salida (mg/L) de la alternativa I.

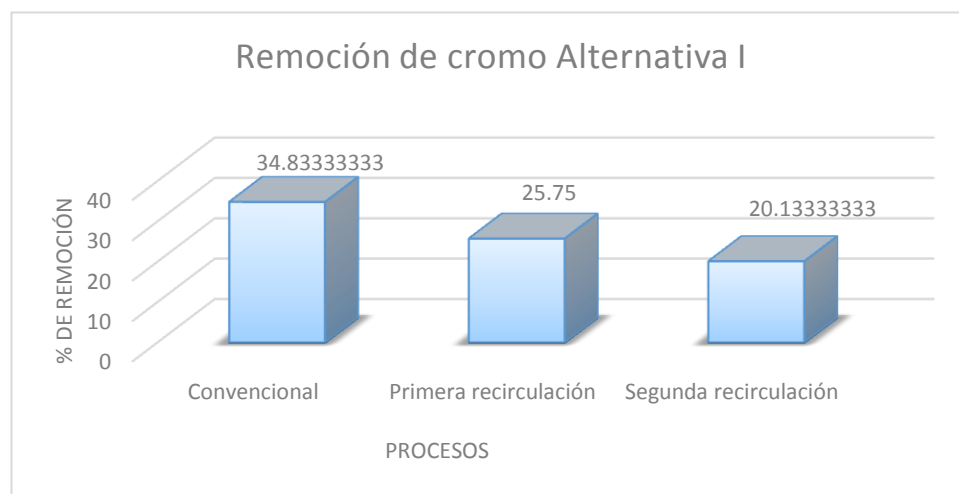


Figura 3.4. Porcentaje de remoción de cromo por etapas obtenido en la alternativa I.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

En el caso de la alternativa II el sulfato de cromo (III) es suministrado en estado sólido, por tanto de acuerdo al volumen de agua añadido experimentalmente según la Tabla 2 del Anexo 2, se determina su concentración másica de acuerdo a la Ecuación 3.1. Las Tablas 3.4-3.6 reflejan los resultados experimentales obtenidos así como las Figuras 3.5-3.6 utilizando en este caso la misma simbología de la alternativa I.

$$c[\text{sulfato de cromo (III)}] = \frac{m(\text{sulfato de cromo (III)})}{V(\text{agua experimental})} \quad (3.1)$$

Tabla 3.4. Proceso de curtido con sulfato de cromo (III) sólido.

Experimentos	c(Cr) _i (mg/L)	pH ₁	pH ₂	pH ₃	c(Cr) _f (mg/L)	Peso final (g)
Original	32500	8,27	8,63	4,11	4666	410,30
Réplica 1	32500	8,38	8,63	3,80	4582	417,20
Réplica 2	32500	8,33	8,85	3,96	4658	409,43

Tabla 3.5. Primera recirculación con sulfato de cromo (III) sólido.

Experimentos	c(Cr) _i (mg/L)	pH ₁	pH ₂	pH ₃	c(Cr) _f (mg/L)	Peso final (g)
Original	27834	8,16	8,52	4,12	1639	415,30
Réplica 1	27918	8,23	8,60	3,88	1628	422,42
Réplica 2	27842	8,18	8,82	4,07	1647	413,83

Tabla 3.6. Segunda recirculación con sulfato de cromo (III) sólido.

Experimentos	c(Cr) _i (mg/L)	pH ₁	pH ₂	pH ₃	c(Cr) _f (mg/L)	Peso final (g)
Original	26195	8,19	8,67	4,13	1307	420,73
Réplica 1	26290	8,23	8,64	3,92	1315	417,26
Réplica 2	26195	8,22	8,70	4,10	1302	419,47

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

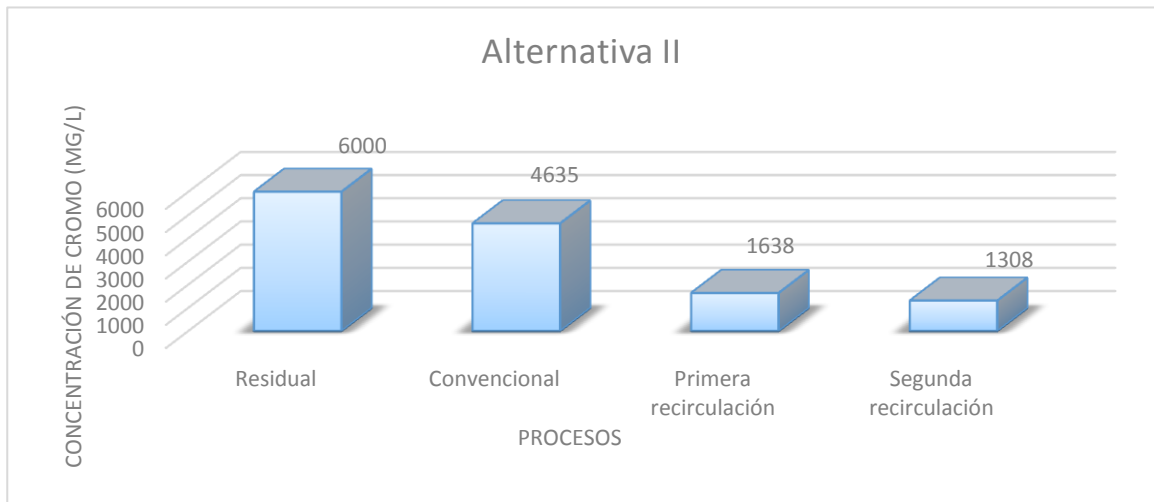


Figura 3.5. Concentraciones promedios de cromo a la salida (mg/L) de la alternativa II.

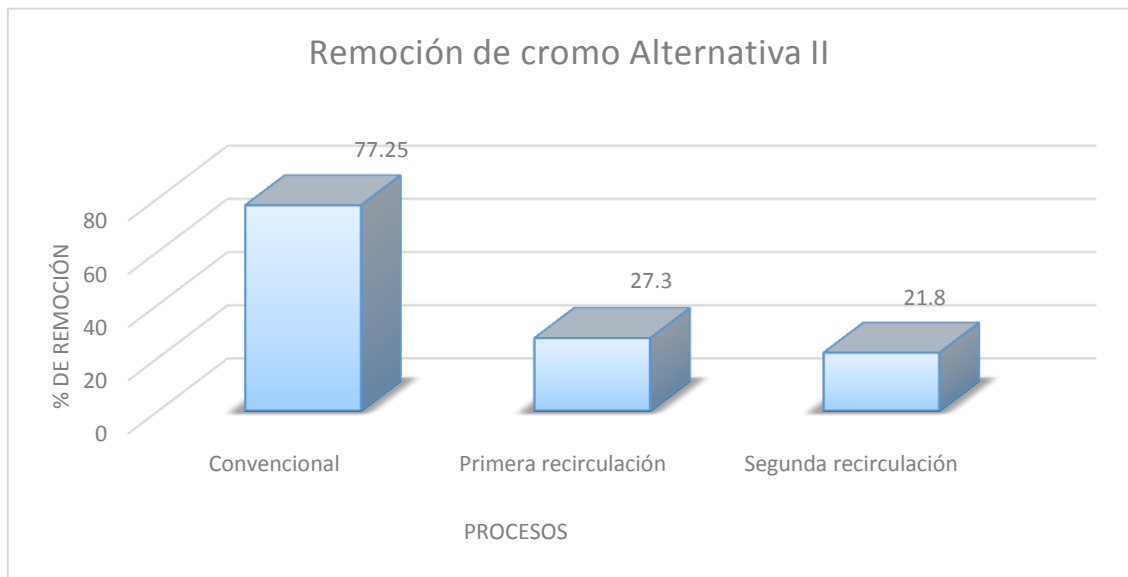


Figura 3.6. Porcentaje de remoción de cromo por etapas obtenido en la alternativa II.

Como resultado de la aplicación experimental de las dos alternativas propuestas se concluye que los valores de pH en ambos casos estaban dentro del rango establecido, y al ser este el único parámetro de control en esta sección de curtición en la fábrica, se afirma que la calidad del cuero a la salida del curtido no se vio afectada. La Figura 3.7 muestra los resultados experimentales de ambas alternativas comparados con la muestra patrón del proceso actual de curtido en la tenería.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.



(a) (b) (c)

Figura 3.7. Comparación de resultados experimentales con muestra patrón de la fábrica.

(a) Muestra patrón, (b) Alternativa I, (c) Alternativa II.

3.3. Escalado, selección y diseño de equipamiento.

De acuerdo a las Figuras 3.1-3.2 se requiere por parte de la tenería adquirir el equipamiento necesario para la puesta en marcha de las alternativas propuestas, las cuales necesitan un equipamiento similar, la diferencia está dada porque en la alternativa I es necesario adicionar un tanque de preparación previo del licor de cromo. La capacidad de producción a nivel piloto se establece como 2000 kg de piel sometidas a curtido. La dosificación de las materias primas se corresponde con lo planteado en la Tabla 1 del Anexo 2 de la carta tecnológica. Por ello se decidió, para realizar la selección, diseño y escalado de este equipamiento agrupar los equipos según:

1. Tanque de almacenamiento.
2. Tanques agitados.
3. Criba vibratoria.
4. Bombas de impulsión.

3.3.1. Tanques de almacenamiento.

Se requiere en ambas alternativas de un tanque de recolección de residual final de curtido. Para su diseño se procede a cuantificar las corrientes involucradas en cada etapa del curtido mediante la aplicación de balances de masa.

Desencalado-rendido:

$$\text{BT: } A_1 + B_1 + C + D + E + F = A_2 + R_1 \quad (3.2)$$

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Tabla 3.7. Balance de masa en la etapa de desencalado-rendido.

Entradas	Salidas
Piel descarnada: $A_1 = 2000$ kg Agua: $B_1 = 4000$ kg Sulfato de amonio: $C = 40$ kg Celesal INP: $D = 4$ kg Bisulfito de sodio: $E = 4$ kg Tripsol doble: $F = 8$ kg	Piel desencalada: $A_2 = A_1 + 3\% A_1 = 2060$ kg Residual líquido: $R_1 = 3996$ kg.

Piquelado:

$$BT: A_2 + B_2 + G + H + I = A_3 \quad (3.3)$$

Tabla 3.8. Balance de masa en la etapa de piquelado.

Entradas	Salidas
Piel desencalada: $A_2 = 2060$ kg Agua: $B_2 = 4000$ kg Sal: $G = 120$ kg Ácido fórmico: $H = 10$ kg Ácido sulfúrico: $I = 34$ kg	Piel piquelada: $A_3 = 6224$ kg

Curtido:

$$BT: A_3 + J + K + L = A_4 + R_2 \quad (3.4)$$

$$BP: A_4 = 1,032 * A_2 \quad (3.5)$$

Tabla 3.9. Balance de masa en la etapa de curtido.

Entradas	Salidas
Piel piquelada: $A_3 = 6224$ kg Sulfato de cromo (III): $J = 130$ kg Plenatol: $K = 30$ kg Aseptante: $L = 2$ kg	Piel curtida: $A_4 = 2126$ kg Residual líquido: $R_2 = 4260$ kg. Densidad: 1293 kg/m^3 (datos de laboratorio). Volumen de residual: $V = 3,3 \text{ m}^3$

De acuerdo al volumen de residual generado y aplicando un 12% de sobre diseño, el tanque de almacenamiento de residual de curtido tiene una capacidad de $3,7 \text{ m}^3$, un diámetro de 1,5 m y una

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

altura de 2,1 m. Se utiliza como material de construcción acero al carbono recubierto con PVC de espesor de 0,2mm.

3.3.2. Tanques agitados.

Dentro de los tanques agitados se encuentran: tanques para la preparación de licor de cromo y tanque de regeneración de residual.

Tanque para preparación de licor de cromo: Se debe instalar con el objetivo de preparar previo al proceso de curtido la disolución a añadir en sustitución del sulfato de cromo (III) sólido. Serán instalados 3 tanques con funcionamiento en serie.

Tanque de regeneración de residual: El objetivo de instalar este tanque es estabilizar el pH entre 2,8-3 para su entrada como baño fresco al siguiente ciclo de curtido, acondicionándolo con el ácido sulfúrico y la sal en proporción adecuada.

Selección del tipo de agitador:

En todos los casos se selecciona un agitador de paletas teniendo en cuenta las propiedades de las mezclas a agitar así como su densidad y viscosidad.

Estos agitadores de paletas se usan ampliamente en la industria química cuando el grado de agitación necesario es pequeño o no puede ser creado un alto grado de agitación. Generalmente se usan para el mezclado en sistemas con viscosidad menor que 10000 centipoise y con velocidades iguales o menores que 150 rev/min (**Rosabal.J and Garcell.L, 2006**). Además las ventajas principales de estos agitadores son la sencillez de su estructura y el bajo costo de fabricación. (**Kasatkin.A, 1981**).

Las dimensiones del agitador se determinan según los criterios de (**Kasatkin.A, 1981**) que están expuestos en el Anexo 3.

Metodología para el escalado:

Para desarrollar el escalado de este tanque se consideró el principio de similitud geométrica en ambas escalas.

Según (**Bisio.A and Kabel.R, 1985**), (**Curbelo.A, 1993**), (**Cañizares.T, 1997**) el criterio de escalado más usado para procesos controlados por carga y en los que la tarea fundamental es el mezclado de los líquidos, es el de potencia por unidad de volumen (P/V) constante. En todos los casos se asume que (‘) representa la escala prototipo. La descripción de esta metodología está referida en el Anexo 3.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

A partir de las pruebas realizadas a escala de laboratorio, en la Tabla 3.10 se muestran los datos de los tanques agitados para el modelo.

Tabla 3.10. Datos del modelo según pruebas de laboratorio.

Parámetros	Tanque de preparación de licor de cromo	Tanque de regeneración de residual
Volumen total (L)	1,0	0,70
Diámetro (m)	0,08	0,08
Diámetro del impelente (m)	0,0528	0,0528
Velocidad de agitación (min^{-1})	500	500
Altura (m)	0,2	0,14

Aplicando el principio de similitud geométrica según la Ecuación 3.6 se obtienen las relaciones referidas en la Tabla 3.11.

$$\frac{H}{D} = \frac{H'}{D'} = \text{constante} \quad (3.6)$$

Tabla 3.11. Relaciones obtenidas al aplicar principio de similitud geométrica.

Equipos	Modelo	Prototipo
Tanque de preparación de licor de cromo	$V = 1 \text{ L}$	$V = 2426 \text{ L}$
	$H_t = 0,8 * D_t$	$H_t' = 0,8 * D_t'$
	$D_i = 0,66 * D_t$	$D_i' = 0,66 * D_t'$
Tanque de regeneración de residual	$V = 0,7 \text{ L}$	$V = 4144 \text{ L}$
	$H_t = 0,8 * D_t$	$H_t' = 0,8 * D_t'$
	$D_i = 0,66 * D_t$	$D_i' = 0,66 * D_t'$

Estas relaciones permiten aplicar el criterio de escalado seleccionado para determinar la velocidad del agitador. Los resultados obtenidos se refieren en la Tabla 3.12, haciendo uso de la Ecuación 3.7.

Según criterio P/V constante:

$$\left(\frac{n^3 d^5}{V}\right) = \left(\frac{n'^3 d'^5}{V'}\right) \quad (3.7)$$

Tabla 3.12. Velocidad de agitación a escala piloto.

Equipos	Velocidad de agitación
Tanque de preparación de licor de cromo	$N' = 87,6 \text{ min}^{-1}$
Tanque de regeneración de residual	$N' = 72 \text{ min}^{-1}$

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Con relación al Reynolds de mezclado (Rem) se conoce que las propiedades físicas no cambian en ambas escalas y de acuerdo a los datos de velocidad de agitación en el prototipo se determina el Rem' según la Ecuación 3.8. La Tabla 3.13 reporta estos resultados.

$$\text{Rem}' = \frac{N' \cdot D_i'^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (3.8)$$

Tabla 3.13. Reynolds de mezclado según criterio P/V constante.

Equipos	Rem para el modelo	Rem' para el prototipo
Tanque de preparación de licor de cromo	Rem = 2,74*10 ⁴	Rem' = 1,85*10 ⁶
Tanque de regeneración de residual	Rem = 3,53*10 ⁴	Rem' = 2,78*10 ⁶

Con estos resultados se obtienen las características geométricas y los parámetros fundamentales de diseño de estos tanques agitados en el prototipo. Los resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Datos obtenidos del prototipo.

Parámetros	Tanque de preparación de licor de cromo	Tanque de regeneración de residual
Volumen total (L)	2426	4144
Diámetro (m)	1,57	1,87
Diámetro del impelente (m)	1,04	1,23
Velocidad de agitación (min ⁻¹)	87,6	72
Altura (m)	1,25	1,5
Potencia (W)	5,7*10 ⁻⁴	9,8*10 ⁻⁴

Según estos resultados de potencia, se utilizará en cada tanque un motor trifásico 220/440 V, frecuencia 60 Hz, potencia nominal de 0,12 kW y velocidad sincrónica de 1800 rpm.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

3.3.3. Criba vibratoria.

Se requiere la instalación de una criba debido a que el residual generado contiene restos de piel que pueden provocar interferencias en el proceso de curtido al recircularlo y por ello deben quedar retenidos.

De acuerdo a los resultados obtenidos con la aplicación de las Ecuaciones 7-8 del Anexo 3, se selecciona una criba vibratoria de inercia Modelo: GIT 11, con dimensiones de la superficie de tamizado: ancho: 800mm, longitud: 1600mm; un área de tamiz: 1,28m²; tamaño máximo de los pedazos en la alimentación: 100-150 mm; número de tamices: 1; capacidad: 56 t/h y potencia del motor: 1,7 kW.

3.3.4. Sistema de bombeo.

Para la selección de las bombas se aplicó el procedimiento planteado por **(Rosabal.J and Garcell.L, 2006)** y se utilizó el software WinCAPS versión 7.51 para la selección del modelo. Se considera en todos los casos que tanto los tanques como el bombo de curtido trabajan a presión atmosférica.

a) Bomba de impulsión: Tanque de preparación del licor de cromo-Bombo de curtido.

En este caso se tuvo en cuenta la selección de 3 bombas acopladas con funcionamiento en serie. Como resultado de la aplicación de la Ecuación 4 del Anexo 4, la carga de la bomba es de 4,3 m y se corresponde al Modelo UP 40-60/2F. Los datos técnicos están reportados en la Figura 2 del Anexo 4. La potencia de la bomba es de 4,8kW.

b) Bomba de impulsión: Tanque de almacenamiento de residual-Tanque de regeneración de residual.

La aplicación de la Ecuación 4 del Anexo 4 permitió determinar que la carga de la bomba es de 4,4 m y se corresponde al Modelo UP 32-25 180. Los datos técnicos del modelo seleccionado se reportan en la Figura 4 del Anexo 4. La potencia requerida es de 3,6 kW.

c) Bomba de impulsión: Tanque de regeneración de residual-Bombo de curtido.

Como resultado de la aplicación de la Ecuación 4 del Anexo 4 la carga de la bomba es de 1,5 m y se corresponde al Modelo UP 40-30 FB. Los datos técnicos están reportados en la Figura 6, Anexo 4. La potencia requerida es de 1,2 kW.

3.5. Evaluación económica.

Se realizó un estudio económico en la sección de curtido de pieles de la fábrica encaminado a determinar el consumo de materias primas, gastos de operación por concepto de utilidades y costo

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

de inversión que se requiere para la implementación de las alternativas tecnológicas propuestas las cuales desde el punto de vista económico están destinadas a hacer un uso más eficiente de las materias primas y los insumos en la sección de curtido y por tanto reducir los costos de producción de la empresa, lo que determina que en caso de ser necesaria la instalación de una planta de tratamiento final, ésta será de menor capacidad y por consiguiente, los costos de adquisición y los gastos de operación serán menores.

3.5.1. Costo de inversión y costo de operación por concepto de utilidades.

La tenería requiere inicialmente realizar una inversión previa en cuanto a equipamiento. Las Tablas 3.15-3.16 reportan los resultados del costo de inversión actualizado. Para la determinación del costo original se obtuvo información del (Peters.M et al., 1991).

Tabla 3.15. Costo de inversión para la alternativa I.

Equipos	Cantidad	Costo actual (\$)
Tanque agitado de preparación de licor de cromo	3	48014,49
Tanque de almacenamiento de residual	1	16475,56
Tanque de regeneración de residual	1	16946,29
Criba vibratoria	1	15691,01
Bombas centrífugas	5	86300,56
TOTAL: \$ 183430		

Tabla 3.16. Costo de inversión para la alternativa II.

Equipos	Cantidad	Costo actual (\$)
Tanque de almacenamiento de residual	1	16475,56
Criba vibratoria	1	15691,01
Tanque de regeneración de residual	1	16946,29
Bombas centrífugas	2	36089,32
TOTAL: \$ 85202		

Al costo de inversión se le añaden los gastos de electricidad generados (costos de operación) por la presencia de equipos consumidores de potencia. Para ello, se analizó el tiempo de funcionamiento de estos motores y se conoce que el precio es de \$ 0,25 /kWh. La Tabla 3.17 reporta estos consumos, que incluyen las dos alternativas.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Tabla 3.17. Gastos generales de electricidad.

Equipos	Potencia (kW)	Costo(\$)
Tanque agitado de preparación de licor de cromo	0,12	0,18
Tanque de regeneración de residual	0,12	0,045
Criba vibratoria	1,7	0,425
Bomba centrífuga (Tanque de almacenamiento de residual- Tanque de regeneración de cromo)	3,6	1,8
Bomba centrífuga (Tanque de preparación de licor de cromo-Bombo de curtido)	4,8	7,8
Bomba centrífuga (Tanque de regeneración de cromo -Bombo de curtido)	1,2	0,2
TOTAL		10,25

De acuerdo a los resultados obtenidos la alternativa I tiene un consumo en electricidad de \$10,25 y la alternativa II de \$10,00 ya que requiere menor número de equipos.

3.5.2. Consumo de materias primas.

La determinación del ahorro de materias primas: agua y sulfato de cromo (III), evaluado por concepto de disminución monetaria se realizó según la necesidad de consumo de estas materias primas al poner en práctica las alternativas propuestas. En ambos productos, este ahorro se logra recirculando el baño de piquelado que ya contiene cromo disuelto. El análisis del consumo de estos materiales está reportado en el Anexo 5.

La cantidad de sulfato de cromo (III) fresco necesaria es la calculada según el porcentaje expresado en la carta tecnológica mostrada en el Anexo 2 menos la contenida en el baño residual. En el caso del agua, en sustitución de agua fresca se utiliza la almacenada como resultado de la primera corrida de curtido, es decir, se logra recircular agua de piquelado al nuevo curtido. La segunda recirculación propuesta se corresponde con el volumen del tanque de almacenamiento de curtido en las dos alternativas.

La Tabla 3.18 reporta los datos del consumo de agua (L) con la aplicación de las dos alternativas. De acuerdo al volumen consumido de agua y tratándose de agua cruda de proceso, sin tratamiento previo, se determina el gasto monetario de agua cruda teniendo en cuenta el precio de \$0,25/m³ de agua cruda.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Tabla 3.18. Consumo monetario de agua.

Proceso actual		Alternativa I		Alternativa II	
Procesos	Consumo (L)	Procesos	Consumo (L)	Procesos	Consumo (L)
Original	20000	Original	14500	Original	8000
----	----	Recirculación 1	11600	Recirculación 1	6000
----	----	Recirculación 2	11200	Recirculación 2	4700
Consumo (L)	20000	Consumo (L)	37300	Consumo (L)	18700
Gasto (\$)	5,00	Gasto (\$)	9,30	Gasto (\$)	4,70

Un análisis similar se realizó en la Tabla 3.19 con el sulfato de cromo (III) donde el precio del mismo es de \$800/tonelada.

Tabla 3.19. Consumo monetario de sulfato de cromo (III).

Proceso actual		Alternativa I		Alternativa II	
Procesos	Consumo (kg)	Procesos	Consumo (kg)	Procesos	Consumo (kg)
Original	130	Original	130	Original	130
----	----	Recirculación 1	117	Recirculación 1	111,2
----	----	Recirculación 2	104	Recirculación 2	104,80
Consumo (kg)	130	Consumo (kg)	351	Consumo (kg)	346
Gasto (\$)	104	Gasto (\$)	280	Gasto (\$)	277

3.5.3. Evaluación de externalidades.

Se realizó una evaluación de externalidades debido a la toxicidad que tiene el cromo presente en las aguas residuales según lo reportado en el Epígrafe 1.3.2.

Para la evaluación de externalidades se aplicó el método basado en los costos del tiempo perdido o pérdida de productividad. Además, se analizaron los elementos referidos a los costos externos por muestreo directo de los casos por enfermedad. Las principales enfermedades están asociadas a la presencia de lesiones en piel-mucosa y afecciones respiratorias tales como bronquitis. Fueron

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

muestreadas 50 personas en las edades comprendidas entre 25-60 años. El salario promedio del personal muestreado es de \$15/día. Estos datos así como las Ecuaciones 3.9- 3.12, permitieron obtener los resultados de la Tabla 3.20. Este análisis realizado es preliminar debido a la complejidad de realizar un estudio de este tipo dentro de la población.

$$\text{Costo de enfermedad} = \text{Pérdidas de productividad} = \text{Días de trabajo perdidos} * \text{Salario diario.} \quad (3.9)$$

$$\text{Costos directo de enfermedad} = \text{Costo de enfermedad} + \text{Costo de un tratamiento} \quad (3.10)$$

$$\text{Costo de un tratamiento} = \frac{1,15 * \text{Costo directo de enfermedad}}{\text{Número de casos}} \quad (3.11)$$

$$\text{Gastos evitados} = \text{Costo de un tratamiento} + \text{Pérdida de productividad} \quad (3.12)$$

Tabla 3.20. Evaluación de externalidades.

Parámetros	Lesiones piel-mucosa	Afecciones respiratorias
Costo de enfermedad (\$)	225	375
Costo directo de enfermedad (\$)	235	405
Costo de un tratamiento (\$)	20,78	12,58
Pérdidas de productividad (\$/año)	225	375
Gastos evitados (\$/año)	245,78	387,58
Total: \$633,37/año		

El estudio de externalidades demostró que se logra un ahorro de \$633,37/año por concepto de daños evitados al implementar en la tenería las alternativas tecnológicas propuestas para el curtido de pieles.

3.5.4. Análisis técnico-económico-medioambiental de las alternativas tecnológicas.

Según los resultados obtenidos en el trabajo se realizó una evaluación técnico-económico-medioambiental para determinar la factibilidad de la implementación en la tenería “Patricio Lumumba” de la alternativa tecnológica a seleccionar. La Tabla 3.21 refleja esta comparación.

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

Tabla 3.21. Comparación de alternativas.

Indicadores de comparación	Proceso actual	Alternativa I	Alternativa II
Contenido de cromo en el efluente final (mg/L)	6000	1208	1308
Reducción del contenido de cromo a verter (%)	----	20,13	21,8
Consumo de agua (\$)	5,00	9,30	4,70
Consumo de sulfato de cromo (III) (\$)	104	280	277
Consumo eléctrico (\$)	----	10,25	10,00
Calidad del cuero curtido	Muestra patrón	Buena	Buena
Inversión (\$)	----	183430	85202

Esta comparación permite plantear que en las dos alternativas tecnológicas propuestas, desde el punto de vista técnico se lograron cueros con buena calidad, lo cual fue posible manteniendo experimentalmente un control del pH en cada drenado según el rango de valores establecidos. Además, la apariencia física de los cueros se evidenció que fue similar a la obtenida actualmente en la tenería “Patricio Lumumba”. Con relación al consumo de sulfato de cromo (III), en las dos alternativas fue similar y superior al proceso original. Esto se justifica por el uso de recirculaciones que actualmente no existen en la entidad. Sin embargo, la ventaja principal en este consumo de sulfato de cromo (III) radica en que se obtiene, con relación al estado actual de la entidad, un residual líquido final de curtición con 4792 mg/L y 4692 mg/L menos de contenido de cromo en las alternativas I y II respectivamente.

Sin embargo, la alternativa I no es una opción viable porque además de que requiere un costo de inversión de \$98228 más que la alternativa II, utiliza un mayor número de equipamiento debido a las dimensiones de los equipos y por tanto a la necesidad de instalar tanques agitados y bombas en serie.

Otro elemento de análisis es que la alternativa II tiene un consumo de agua inferior a la alternativa I e incluso al proceso actual. Además, aunque exista mayor contenido de cromo en el efluente final,

Capítulo 3: Alternativa tecnológica para el curtido de pieles en la tenería “Patricio Lumumba”.

el porcentaje de remoción por etapas es superior a la alternativa I lo que indica que la modificación de utilizar baños de recirculación logra ser más eficiente con esta alternativa.

Según el análisis realizado, teniendo en cuenta la problemática actual de la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién con relación al vertimiento de efluentes de curtido sin tratamiento previo y según el proceso de curtido que se desarrolla actualmente en la entidad, se concluye que la alternativa que es factible técnica-económica-medioambientalmente, y por ende debe ser implementada es la alternativa tecnológica II que propone utilizar en el curtido de la piel sales de sulfato de cromo (III) sólido y recircular el residual líquido final de curtido.

Conclusiones.

Conclusiones.

1. Los fundamentos teórico-metodológicos en los que se sustenta la propuesta realizada así como los instrumentos y técnicas aplicadas contribuyeron a que se plantearan dos alternativas tecnológicas encaminadas a la reducción del contenido de cromo en el efluente de salida en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién.
2. La caracterización realizada en la etapa de curtido en la entidad demuestra la existencia de insuficiencias en el proceso generadas por el vertimiento de residuales líquidos con contenido de cromo de 5000-6000 mg/L que excede las Norma NC 27:2012, provocando así afectaciones tanto al cuerpo receptor como a la salud humana.
3. El estudio experimental de las alternativas tecnológicas propuestas evidenció que son modificaciones viables a realizar desde el punto de vista técnico-medioambiental pues se obtuvo un cuero con características físicas similares al obtenido en el proceso actual de curtido y se logró disminuir el contenido de cromo a concentraciones de 1208 mg/L y 1308 mg/L en las alternativas I y II respectivamente.
4. Los resultados obtenidos en el escalado y diseño del equipamiento mostraron que la alternativa I requiere de la instalación de un mayor número de equipos por lo que su costo de inversión supera en \$98230 el costo de inversión de la alternativa II. Además mostró que el consumo de agua en la alternativa II es de \$4,70, resultado menor a la alternativa I e incluso al proceso actual, lográndose así una disminución en el costo de las utilidades.
5. La comparación técnico-económico-medioambiental realizada arrojó que la alternativa que muestra factibilidad para ser implementada en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién es la utilización de sulfato de cromo (III) en estado sólido en el curtido de la piel con recirculaciones del efluente final.

Recomendaciones.

Recomendaciones.

Implementar en la tenería “Patricio Lumumba” de Caibarién la alternativa seleccionada al ser una opción factible técnico-económico-medioambientalmente.

Evaluar el efecto del incremento del número de recirculaciones en la calidad del cuero curtido.

Se estudie el tratamiento posterior a los residuales que se obtienen una vez implementada la alternativa seleccionada.

Referencias bibliográficas.

Referencias bibliográficas.

APHA, AWWA & WEF 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.

AZARIO.R 2014. Análisis de la toxicidad de metales contaminantes sobre el crecimiento de Escherichia Coli: efecto del cromo, plomo y cadmio en solución. Universidad Tecnológica Nacional de Uruguay.

BAUTISTA.L 2007. Mejoramiento de las técnicas utilizadas en la decoración de cueros del municipio de San Lucas Sacatepéquez. Universidad de Guatemala.

BISIO.A & KABEL.R 1985. Scale-up of chemical processes.

CALTE.N 2012. Manual de curtido artesanal de pieles de conejo.

CALVILLO.J & RAMÍREZ.V 2010. Guía para la curtición artesanal de la piel de conejo. p. 73-77.

CAMPOS.J 2014. El bombo de Cangilones. Una nueva herramienta a disposición del curtidor.

CANO.I, PÉREZ.J, GUTIÉRREZ.M & GARDEA.J 2002. Remoción y recuperación de cromo (III) de soluciones acuosas por biomasa de sorgo. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 1, p.97-103.

CAÑIZARES.T 1997. Aplicación del análisis de proceso al escalado del reactor G-O. Villa Clara, Santa Clara, UCLV.

CARPENTER.K 1986. Fluid processing in agitated vessels. Vol.64.

CLIFFORD.D & GRAY.C 1971. Manual de Anatomía y Fisiología., La Habana.

CONAGUA 2014. Tecnologías más limpias en la industria de la curtiduría en la ciudad de León, Guanajuato

CÓRDOVA.H, VARGAS.R, TÉLLEZ.L, CESARE.M, BECKER.C.R & VISITACIÓN.L 2013. Influencia del uso de acomplejantes en el baño de curtido sobre la calidad final del cuero. . Revista Sociedad Química de Perú., Vol.79 no.4.

COVINGTON.A 1997. Modern tanning chemistry. Chemical Society Reviews., 111-126.

CPTS 2005. Guía Técnica General de Producción Más Limpia.Principios y conceptos de la Producción Más Limpia.

Referencias bibliográficas.

- CURBELO.A 1993. Estudio preliminar para el escalado de la reacción de G- O. Villa Clara, Santa Clara, UCLV.
- CHÁVEZ.A 2010. Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria del curtido y de las posibles formas de removerlo. Revista Ingenierías Universidad de Medellín. Vol. 9 No 17 p. 43-44.
- CHOI.H, ZHANG.K, DIONYSION.D, OERTHER.D & SORIAL.G 2005. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. Separation and purification technology. p.68-78.
- CHURATA.M 2003 Curtición de pieles. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de Ciencias.
- DÍAZ.A, JIMÉNEZ.J, PÉREZ.M & NARVÁEZ.P 2006. Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de las virutas de cromo generadas durante el procesamiento del cuero. Vol 26. No. 3.
- DIONISIO.E 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química.
- DUQUE.O 2007. Evolución ecológica de los productos químicos utilizados en la industria del cuero.
- FACETTI.I, DEKOV.V & GRIEKEN.R 1998. Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study, Science of the Total Environment., p.79-86.
- GIL.J 2012. Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad del Cauca. Universidad del Valle Facultad de Ingeniería Santiago de Cali.
- GÓMEZ.J & ETCHEVERRY.A. 2010. Análisis técnico y económico en la recirculación de aguas residuales de pelambre y curtido en una curtiembre. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de ciencias ambientales.
- HORTON.R, W, A., THOMPSON.V & SHERIDAN.P 2006. Low temperature reduction of hexavalent chromium by a microbial enrichment consortium and a novel strain of *Arthrobacter aurescens*. Revista BMC Microbiology., 1-8.

Referencias bibliográficas.

- INESCOP 2012. Manual for oxazolidine tanned leather. Center for technology and innovation.
- KASATKIN.A 1981. Operaciones básicas y aparatos en la tecnología química., Moscú.
- KOSSEN.N 1994. Scale-Up. Advances in Bioprocesses engineering., p.53-65.
- LANKFORD.P, ECKENFELDER.W 1990. Toxicity reduction in industrial effluents. Van Nostrand Reinhold.
- MARTÍN.M 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral., Universidad de Granada.
- MARTÍNEZ.P 2004. Alternativas tecnológicas que permitan alcanzar producciones más limpias en el Establecimiento 101 Tenería "Patricio Lumumba" del Municipio Caibarién. Tesis presentada en opción al grado científico de master en Ingeniería en Saneamiento Ambiental.
- MICHELON.COMPANY 2014. Máquinas e Equipamentos para Indústria Curtumeira. Catálogo de Produtos. Brasil.
- MOLINA.C 2013. Validación de las técnicas para determinación de molibdeno y cromo en agua residual, tratada, cruda y de níquel en agua residual mediante espectrometría de absorción atómica por llama directa para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos UTP. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnología. Escuela de Química Pereira.
- MONTAUBAN.R 2013. Determinación de cromo (III) y cromo (VI) mediante técnicas electroquímicas de análisis. Tesis de grado. Licenciatura en Bioquímica.
- NAVARRETE.G 2003. Histología de la piel. Curso de Posgrado de Dermatopatología. .
- ORTIZ.N 2013. Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido de curtiembres de San Benito (Bogotá), mediante un proceso sostenible y viable tecnológicamente. . Maestría en desarrollo sostenible y medio ambiente. Universidad de Manizales.
- PÉREZ.A 2007. Impactos que genera la industria tenera en el medio ambiente. caso de estudio tenería mártires de Ñancahuazú.
- PÉREZ.Y 2005. Estudios preliminares para la remoción de Cr^{3+} en columnas rellenas con bagazo modificado químicamente. Tesis de Diploma.
- PETERS.M, TIMMERHAUS.K & WEST.R 1991. Plant Desing and Economics for Chemical Engineers. Editorial Advisory Board.

Referencias bibliográficas.

- REY.A 2013. Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo. Tesis en opción al título de Licenciado en Química.
- RIGOLA.M 2000. Factores de soporte de la producción más limpia (P+L). Universidad de Gerona.
- RODRÍGUEZ.I & BLÁZQUEZ.G 2010. Escalado de reactores químicos y biológicos.
- ROIG.M, MARTÍNEZ.M, SEGARRA.V, J, F., NIETO.J & GARCÍA.A 2012. Recirculación de baños de curtición en las industrias de curtidos.
- ROSABAL.J & GARCELL.L 2006. Hidrodinámica y separaciones mecánicas..
- RUÍZ.A 2009. Factores de escala para la producción biotecnológica de etanol carburante. Tesis para optar por el título de doctorado en ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Sede de Medellín. Facultad de minas. Escuela de procesos y energía.
- SÁNCHEZ.J, LUJANO.E, BARICELLI.P, ROMERO.C, BOLÍVAR.C & PARDEY.A 2001. Desarrollo de un proceso para la remoción y recuperación de iones Cr (III) en efluentes de tenerías. ABES: Associacao Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- SCHIFFMAN.H 2001. La Percepción Sensorial.
- SERRANO.I 2005. Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos.
- SEVERICHE.C & GONZÁLEZ.H 2013. Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. Vol. 4, No. 1.
- SMITH.G 1990. Turbulent flow in stirred tanks:scale up computation for vessel hydrodynamics. Vol.93.
- SORAVA.H 2004. Reutilización de residuos de rapa para la utilización de metales tóxicos en efluentes líquidos. Universidad politécnica de Cataluña. Barcelona. España.
- SOTELO.A 2012. Especiación de cromo en la solución del suelo de tres suelos enmendados con biosólidos bajo diferentes condiciones oxidoreductoras. . Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
- TOMASINA.F, LABORDE.A, GÓMEZ.F, SPONTÓN, F., CHAVES.E & ALÉ.S 2005. Dermatitis laboral x Cromo: a propósito de un caso.
- TREYBAL.R 1988. Operaciones con transferencia de masa.

Referencias bibliográficas.

VALLE.A 2006. Apuntes sobre la elaboración del cuero y su historia: Noticias sobre una fábrica de curtir pieles en Algeciras. Universidad de Granada.

VILLAGRAN.E, CUELLO.S & VERA.T 2012. Curso de curtido ecológico y artesanal de cuero (Contenidos extraídos de cursos dictados por el Profesor Roberto Nolano).

Anexos.

Anexos.

Anexo 1. Materias primas utilizadas en el curtido de pieles.

1. Bisulfito de sodio: (NaHSO₃).

Sinónimos: Sulfito ácido de sodio; ácido sulfuroso, sal monosódica.

Efectos adversos potenciales para la salud:

Clasificación de riesgos del producto: Peligroso para la salud de las personas. Efectos de una sobreexposición aguda (por una sola vez).

Inhalación: Irrita el tracto respiratorio. Los síntomas pueden incluir tos, dificultad para respirar y puede causar alergias a personas sensibles.

Contacto con la piel: Puede causar irritación a la piel y posibles quemaduras especialmente en la piel húmeda.

Contacto con los ojos: Puede causar irritación ocular, manifestándose en enrojecimiento, molestias y lagrimeo.

Ingestión: Puede causar irritación gástrica por liberación de ácido sulfuroso. Una reacción asmática puede ocurrir luego de la ingestión. Grandes dosis puede resultar en náuseas, vómitos, diarrea, dolores abdominales, disturbios circulatorios y depresión en el sistema nervioso central y posibles quemaduras.

Peligros especiales del producto:

El producto en presencia de ácidos y agua libera dióxido de azufre, el cual es conocido por su toxicidad y es altamente corrosivo. Evitar respirar los gases por descomposición.

2. Sulfato de amonio: (NH₄)₂SO₄

Sinónimos: Sulfato de amonio (2:1), sulfato diamónico, sal diamónico.

Uso: Fertilizante.

Efectos adversos potenciales para la salud:

Identificación de riesgos: Solución incolora de sulfato de amonio en agua. Cuando se disuelve en el agua, genera una reacción ácida y es fuertemente corrosivo. Reacciona con bases fuertes con emisión de vapores de amoníaco. Ataca muchos metales. La sustancia ingresa al organismo por la vía inhalatoria e ingestiva. La sustancia irrita la piel y el tracto respiratorio.

Inhalación: Ardor de garganta, tos, deficiencia respiratoria. Causa irritación en las vías respiratorias.

Contacto con los ojos: Causa inflamación, irritación, enrojecimiento y dolor.

Contacto con la piel: Causa irritación, inflamación, picazón, enrojecimiento y dolor.

Anexos.

Ingestión: Ardor de garganta, dolor estomacal náusea. Causa irritación en las vías gastrointestinales, vómito y diarreas.

3. Sulfato de cromo (III): $(Cr_2(SO_4)_3)$.

Nombre Químico: Cromo (III) Sulfato x-hidrato - $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$.

Sinónimos: Cromo MS, Cromo (3+) sales (3:2), Hidrato; de cromo (III) sulfato (2,3), Sulfato de cromo, n-hidrato.

Efectos potenciales a la salud:

Inhalación: Causa irritación a las vías respiratorias. Los síntomas pueden incluir tos y dificultad para respirar. Puede causar dolor de cabeza, disnea y fiebre. También puede causar irritación traqueo bronquial y edema pulmonar.

Ingestión: Causa irritación en el tracto gastrointestinal. Grandes dosis orales pueden causar mareos, sed intensa, dolor abdominal, vómitos y shock. La muerte puede sobrevenir por insuficiencia renal. Los compuestos de cromo en el estado 3+ tienen una toxicidad mucho menor que en el estado 6+.

Contacto con la piel: Causa irritación a la piel. Los síntomas incluyen enrojecimiento, picazón y dolor. El contacto prolongado puede causar úlceras en la piel. Puede causar reacciones alérgicas de la piel.

Contacto con los ojos: Causa irritación, enrojecimiento y dolor. El contacto prolongado puede causar daño a los ojos.

La exposición crónica: La exposición prolongada o repetida con la piel puede producir dermatitis. Prolongada o repetida inhalación de polvo puede provocar la perforación del tabique nasal.

Agravación de condiciones pre-existentes: Las personas con problemas pre-existentes de la piel o de la función respiratoria deteriorada pueden ser más susceptibles a los efectos de esta sustancia.

4. Cloruro de sodio: $(NaCl)$

Sinónimos: Sal común.

Efectos adversos potenciales para la salud:

Contacto con los ojos: Causa irritación moderada.

Contacto con la piel: Causa irritación leve.

Absorción por la piel: No se prevé ningún efecto.

Ingestión: Podría causar vómito, deshidratación, diarrea, problemas de tensión sanguínea, contracciones musculares, rigidez, colapso, muerte.

Empeoramiento de condiciones médicas previas: Preexistentes: Padecimientos de los ojos.

5. Ácido sulfúrico: (H_2SO_4)

Nombre común: Aceite de vitriolo.

Anexos.

Efectos adversos potenciales para la salud:

Incendio: No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Desprende humos (o gases) tóxicos o irritantes en caso de incendio.

Inhalación: Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta.

Piel: Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves.

Ojos: Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras profundas graves.

Ingestión: Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, vómitos, colapso.

6. Ácido fórmico: (CH₂O₂)

Nombres comunes: Ácido metanoico, ácido hidroxicarboxílico.

Efectos adversos potenciales para la salud:

La sustancia es muy corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.

La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar. La sustancia puede causar efectos en el metabolismo energético, dando lugar a acidosis.

La sustancia se descompone al calentarla intensamente y en contacto con ácidos fuertes (ácido sulfúrico), produciendo monóxido de carbono. La sustancia es moderadamente ácida. Reacciona violentamente con oxidantes; reacciona violentamente con bases fuertes, originando riesgo de incendio y explosión. Ataca muchos plásticos y metales.

7. Tripsol doble:

Clasificación: Rindiente para piel en tripa.

Naturaleza: Composición a base de enzimas.

Aspecto: Polvo de color claro con aspecto de mezcla uniforme.

Propiedades y aplicaciones:

La composición del tripsol lo define como un completo agente de rendido para ser aplicado sea en el mismo proceso de desencalado o en un baño separado. Durante el rendido con tripsol se produce una verdadera digestión de los residuos de queratina, así como de las sustancias interfibrilares, elastina y globulina no suficientemente disueltas en el proceso de curado por salado. Aparte de esta acción ablandante y relajante de la textura del colágeno. El tripsol ejerce una acción de limpieza de flor y emulsiona parcialmente las grasas naturales. En definitiva, se obtiene una tripa limpia, extensa y flácida.

8. Plenatol SRB-2:

Clasificación: Basificante, agotador del cromo para curtición.

Composición: Órgano-metálica de desarrollo alcalino y efecto enmascarante.

Anexos.

Propiedades y aplicaciones:

El potencial alcalino del plenatol SRB-2 permite clasificarle como producto basificante de la curtición al cromo a la vez que su parte orgánica compleja lo sitúa entre los más potentes enmascarantes con efecto estabilizador y antifloculante del cromo a pesar de extremas condiciones de pH, dilución o temperatura elevada. Plenatol SRB-2 es la respuesta a un dilatado estudio de máximo aprovechamiento del cromo, mínima polución de las aguas residuales, proceso económico y sencillez de adaptación. Mediante el uso de plenatol SRB-2 se consigue fijar en el cuero las dosis normales de Cr_2O_3 de una curtición completa, pero utilizando sólo un 60-70% de la cantidad habitual de curtiente. Los cueros obtenidos agotando la curtición con SRB-2 se distinguen por su plenitud de faldas, gran rendimiento de superficie, flor fina, cuellos abiertos y color claro y uniforme en toda su extensión.

9. Ceسال INP:

Clasificación: Auxiliar de remojo, desengrasante enérgico de casco y suavizante-desengrasante de lana.

Propiedades y aplicaciones:

El ceسال INP es un producto desengrasante-suavizante totalmente soluble en agua. Estable a las sales neutras, ácidos y bases, así como a las sales de cromo y aluminio en cualquier dosis utilizable. El ceسال INP es completamente biodegradable y con fuerte poder de emulsificación y dispersión. Con el ceسال INP se consiguen valores de desengrase que antes sólo se habían podido obtener con disolventes.

10. Aseptante WE:

Clasificación: Fungicida de uso general.

Propiedades:

Producto especialmente diseñado para evitar los desarrollos microbiológicos durante los procesos de fabricación de los cueros y pieles. Puede aplicarse en los diversos procesos para la producción de cueros y pieles tales como piquelado, curtición y recurtición. El producto es activo tanto a pH ligeramente ácidos como alcalinos presentando tan solo una ligera pérdida de actividad a pH inferiores a 3,0 y superiores a 4,0.

Anexos.

Anexo 2. Carta tecnológica de curtido de la tenería “Patrcio Lumumba”. Cantidades experimentales de materias primas.

Tabla 1. Carta tecnológica de curtido.

Procesos	Productos químicos	Composición (%)	Tiempo (min)	Observaciones
Lavado	Agua	200	10-25	Drenado
	Agua	200	10	
	Sulfato de amonio	0,5	25	
	Celesal	0,1	25	
Desencalado- Rendido	Sulfato de amonio	1,5	90	Drenado
	Bisulfito de sodio	0,2	90	
	Celesal	0,1	15	
	Tripsol doble	0,4	20	
Lavado	Agua	200	20	
Piquelado- Curtición	Agua	---	---	
	Sal	6,0	10-15	
	Ácido fórmico (1:2)	0,5	10	
	Ácido sulfúrico (1:10)	&	240	
	Sulfato de cromo (III)	6,5	240	
Basificación	Plenatol SBR-2	1,5	480	
Lavado	Agua	200	15	Drenado
	Ácido fórmico (1:2)	0,1	15	

&:

1,3% para ternero, pequeño y caballo.

1,5% para ligero delgado y ligero grueso.

Anexos.

1,7% para mediano delgado y mediano grueso.

2,0% para pieles grandes y pesadas.

2,5% para pieles de búfalos.

Tabla 2. Cantidades de materias primas a añadir experimentalmente.

Compuestos	Cantidades	Compuestos	Cantidades
Agua	620 mL	Tripsol doble	1,24 g
Sulfato de amonio	6,20 g	Cloruro de sodio	18,60 g
Ceosal INP	0,62 g	Ácido fórmico (1:2)	1,55 g
Bisulfito de sodio	0,62g	Ácido sulfúrico (1:10)	5,27 g
Sulfato de cromo (III)	20,15 g	Plenatol SRB-2	4,65 g
Aseptante WE	0,31 g		

Anexos.

Anexo 3. Selección, diseño y escalado de equipamiento.

Tanques agitados:

Selección del agitador. Criterios.

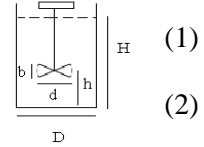
Las dimensiones del agitador se calculan de acuerdo a las siguientes relaciones planteadas por (Kasatkin.A, 1981) para agitadores de paletas:

$$d = (0,66 - 0,9) * D \quad (1)$$

$$b = (0,1 - 0,2) * D \quad (2)$$

$$H = (0,8 - 1,3) * D \quad (3)$$

$$h = \leq 0,3 * D \quad (4)$$



Determinación de las características geométricas de los tanques.

Para determinar el volumen del tanque de preparación de licor de cromo, a escala de laboratorio se preparó una disolución de 0,02 kg/L. De acuerdo a ello, se aplicó la Ecuación 5 que incluye un 12% de sobre diseño para obtener el volumen a escala piloto necesario para preparar una disolución de igual contenido de cromo (III).

$$V'(\text{tanque}) = 1,12 * \left[\frac{m(\text{industrial}) * V(\text{laboratorio})}{m(\text{laboratorio})} \right] \quad (5)$$

Tabla 1. Dimensiones del agitador para tanque de preparación de licor de cromo.

Agitador de paletas			
d(m)	h(m)	H(m)	b(m)
1,04	0,47	1,25	0,157
Material de construcción: PVC			

De acuerdo a los balances de masa, el volumen del tanque de regeneración de residual se determina, asumiendo un 12% de sobre diseño según la Ecuación 6.

$$V'_{\text{tanque}} = 1,12 * V'_{\text{tanque de residual}} \quad (6)$$

Anexos.

Tabla 2. Dimensiones del agitador para tanque agitado de regeneración de residual.

Agitador de paletas			
d(m)	h(m)	H(m)	b(m)
1,23	0,561	1,5	0,187
Material de construcción: Acero común recubierto con PVC con espesor 2mm			

Según la Tabla 14 del Apéndice de **(Rosabal.J and Garcell.L, 2006)**, se determina la potencia nominal del agitador: Motor trifásico 220/440 V, frecuencia 60 Hz, potencia nominal de 0,12 kW y velocidad sincrónica de 1800 rpm.

Criba vibratoria:

Las partículas son de pequeño tamaño (menor que 0,5 mm). Para la selección se aplica la metodología propuesta por **(Rosabal.J and Garcell.L, 2006)**.

$$Q_m = Q_v * \rho_m \quad (7)$$

$$A = \frac{Q_m}{K * Q * \rho_{ap}} \quad (8)$$

La selección de la capacidad específica media se realizó en la Tabla 1.3 y la selección de la criba en la Tabla 9 del Apéndice de **(Rosabal.J and Garcell.L, 2006)**.

Tabla 3. Datos técnicos para selección de la criba.

Parámetros	Resultados
Abertura de los agujeros (mm)	0,5
Capacidad media (m ³ /h.m ²)	3,0
Flujo volumétrico (m ³ /d)	3,3
Flujo másico (kg/h)	177
Área de la superficie de tamizado (m ²)	0,05

Anexos.

Anexo 4: Sistema de bombeo.

a). Bomba de impulsión: Tanque de preparación del licor de cromo-Bombo de curtido.

Tabla 1. Propiedades físicas y datos de tuberías.

L(m)	ΔZ (m)	Q_v (m ³ /s)	v(m/s)	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	β
15	1,5	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,0	1004	$0,85 \cdot 10^{-3}$	1,2
Accesorios: 2 codos 90°, 1 válvula de compuerta abierta.						

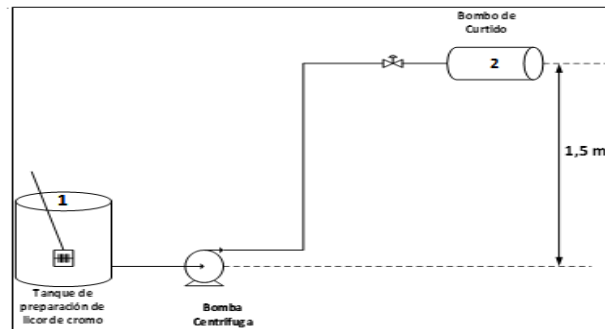


Figura 1. Sistema de bombeo para a).

Según las Ecuaciones:

$$Q_v = A * v \quad (1)$$

$$Re = \frac{d * v * \rho}{\mu} \quad (2)$$

$$h_p = \left(\frac{f * L}{d} + \sum K \right) * \frac{v^2}{2g} \quad (3)$$

$$H = \Delta Z + \frac{\Delta P}{\rho g} + \frac{\Delta v^2}{2g} + h_p \quad (4)$$

$$N = N * \beta \quad (5)$$

Aplicando las Ecuaciones 1-4 se determinan los parámetros para aplicar el balance de energía mecánica y la carga requerida por el sistema. Los datos se reportan en la Tabla 2 .

Anexos.

Tabla 2. Balance de energía mecánica.

Parámetros	Valor
Diámetro estandarizado (mm)	40,90
Número de Reynolds	$9,57 \cdot 10^4$
Coefficiente de resistencia local	3,17
Factor de fricción	0,028
Pérdidas friccionales (m)	2,8
Carga (m)	4,3

La potencia requerida es de 4,8 kW, aplicando la Ecuación 5. El modelo seleccionado por el software WinCAPS versión 7.51 se muestra en la Figura 2.

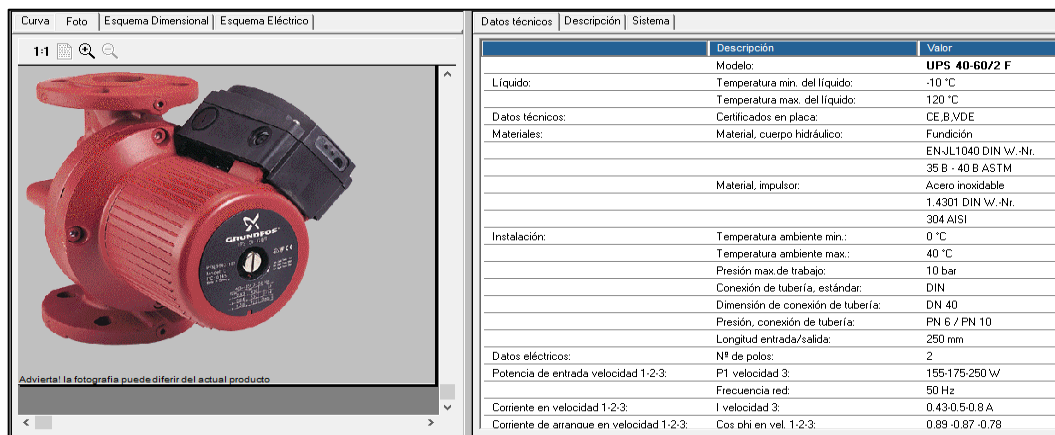


Figura 2. Modelo de bomba centrífuga UPS 40-60/2F.

b). Bomba de impulsión: Tanque de almacenamiento de residual-Tanque de regeneración de residual.

Tabla 3. Propiedades físicas y datos de tuberías.

L(m)	ΔZ (m)	Q_v (m ³ /s)	v(m/s)	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	β
25	3,0	$2,75 \cdot 10^{-3}$	1,3	1293	$0,85 \cdot 10^{-3}$	1,2
Accesorios: 2 codos 90°, 3 válvulas de compuerta abierta.						

Anexos.

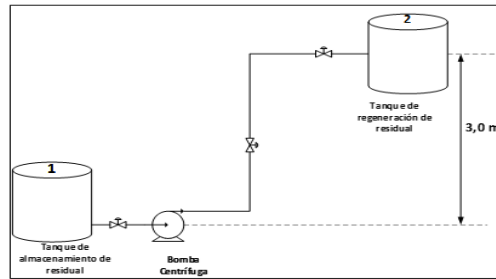


Figura 3. Sistema de bombeo para b).

Aplicando las Ecuaciones 3-4 se determina la carga requerida y los parámetros principales que se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Balance de energía mecánica.

Parámetros	Valor
Diámetro estandarizado (mm)	52,50
Número de Reynolds	10^5
Coefficiente de resistencia local	3,51
Factor de fricción	0,0028
Pérdidas friccionales (m)	1,4
Carga (m)	4,4

La potencia requerida es de 3,6 kW, aplicando la Ecuación 5. El modelo seleccionado por el software WinCAPS versión 7.51 se muestra en la Figura 4.

Datos técnicos		Descripción		Sistema	
	Descripción		Valor		Valor
	Modelo:		UP 32-25 180		
Líquido:	Temperatura mín. del líquido:		-25 °C		
	Temperatura máx. del líquido:		110 °C		
Datos técnicos:	Clase TF:		110		
	Certificados en placa:		CE		
Materiales:	Material, cuerpo hidráulico:		Fundición		
			EN-JL1030 DIN w.-Nr.		
			30 B ASTM		
Instalación:	Material, impulsor:		Compuesto, PES		
	Temp. Amb. máx a 80 °C del líquido:		80 °C		
	Presión máx de trabajo:		10 bar		
	Dimensión de conexión de tubería:		G 2		
	Presión, conexión de tubería:		PN 10		
Potencia de entrada velocidad 1-2-3:	Longitud entrada/salida:		180 mm		
	Frecuencia red:		50 Hz		
Comiente de arranque en velocidad 1-2-3:	Grado de protección (IEC 34-5):		IP42		
	Clase de aislamiento (IEC 85):		F		
Otros:	Peso neto:		5 kg		
	Peso bruto:		5,3 kg		
	Volumen:		0,01 m³		

Figura 4. Modelo de bomba centrífuga UP 32-25 180.

Anexos.

c). Bomba de impulsión: Tanque de regeneración de residual- Bombo de curtido.

Tabla 5. Propiedades físicas y datos de tuberías.

L(m)	ΔZ (m)	Q_v (m ³ /s)	v(m/s)	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	β
10	1,0	$3,6 \cdot 10^{-3}$	1,7	1293	$0,85 \cdot 10^{-3}$	1,2
Accesorios: 2 codos 90°, 1 válvula de compuerta abierta.						

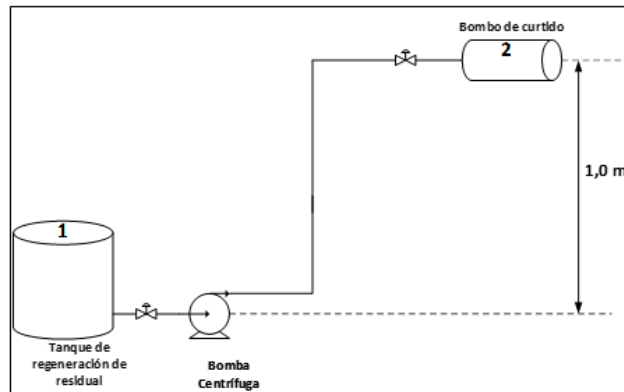


Figura 5. Sistema de bombeo para c).

Según Ecuaciones 3-4 se determina la carga requerida y los parámetro principales que se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Balance de energía mecánica.

Parámetros	Valor
Diámetro estandarizado (mm)	62,71
Número de Reynolds	$8,64 \cdot 10^4$
Coefficiente de resistencia local	3,17
Factor de fricción	0,0026
Pérdidas friccionales (m)	0,5
Carga (m)	1,5

La potencia requerida es de 1,2 kW, aplicando la Ecuación 5. El modelo seleccionado por el software WinCAPS versión 7.51

Anexos.

se muestra en la Figura 6.


Curva		Foto	Esquema Dimensional	Esquema Eléctrico	Datos técnicos	Descripción	Sistema																																																															
1:1																																																																						
Advertencia: la fotografía puede diferir del actual producto																																																																						
					<table border="1"><thead><tr><th>Descripción</th><th colspan="2">Valor</th></tr></thead><tbody><tr><td>Modelo:</td><td colspan="2">UPS 40-30 F B</td></tr><tr><td>Líquido:</td><td>Temperatura mín. del líquido:</td><td>-10 °C</td></tr><tr><td></td><td>Temperatura máx. del líquido:</td><td>120 °C</td></tr><tr><td>Datos técnicos:</td><td>Certificados en placa:</td><td>CE, B, VDE</td></tr><tr><td rowspan="3">Materiales:</td><td>Material, cuerpo hidráulico:</td><td>Bronce</td></tr><tr><td></td><td>2.1176.01 DIN W.-Nr.</td></tr><tr><td></td><td>35 B - 40 B ASTM</td></tr><tr><td></td><td>Material, impulsor:</td><td>Acero inoxidable</td></tr><tr><td></td><td></td><td>1.4301 DIN W.-Nr.</td></tr><tr><td></td><td></td><td>304 AISI</td></tr><tr><td rowspan="5">Instalación:</td><td>Temperatura ambiente mín.:</td><td>0 °C</td></tr><tr><td>Temperatura ambiente máx.:</td><td>40 °C</td></tr><tr><td>Presión máx. de trabajo:</td><td>10 bar</td></tr><tr><td>Conexión de tubería, estándar:</td><td>DIN</td></tr><tr><td>Dimensión de conexión de tubería:</td><td>DN 40</td></tr><tr><td></td><td>Presión, conexión de tubería:</td><td>PN 6 / PN 10</td></tr><tr><td></td><td>Longitud entrada/salida:</td><td>250 mm</td></tr><tr><td>Potencia de entrada velocidad 1-2-3:</td><td>PI velocidad 3:</td><td>60-90-140 W</td></tr><tr><td></td><td>Frecuencia red:</td><td>50 Hz</td></tr><tr><td>Corriente en velocidad 1-2-3:</td><td>I velocidad 3:</td><td>0.3-0.35-0.9 A</td></tr><tr><td>Corriente de arranque en velocidad 1-2-3:</td><td>Cos phi en vel. 1-2-3:</td><td>0.68 -0.65 -0.39</td></tr><tr><td></td><td>Grado de protección (IEC 34-5):</td><td>IP44</td></tr></tbody></table>			Descripción	Valor		Modelo:	UPS 40-30 F B		Líquido:	Temperatura mín. del líquido:	-10 °C		Temperatura máx. del líquido:	120 °C	Datos técnicos:	Certificados en placa:	CE, B, VDE	Materiales:	Material, cuerpo hidráulico:	Bronce		2.1176.01 DIN W.-Nr.		35 B - 40 B ASTM		Material, impulsor:	Acero inoxidable			1.4301 DIN W.-Nr.			304 AISI	Instalación:	Temperatura ambiente mín.:	0 °C	Temperatura ambiente máx.:	40 °C	Presión máx. de trabajo:	10 bar	Conexión de tubería, estándar:	DIN	Dimensión de conexión de tubería:	DN 40		Presión, conexión de tubería:	PN 6 / PN 10		Longitud entrada/salida:	250 mm	Potencia de entrada velocidad 1-2-3:	PI velocidad 3:	60-90-140 W		Frecuencia red:	50 Hz	Corriente en velocidad 1-2-3:	I velocidad 3:	0.3-0.35-0.9 A	Corriente de arranque en velocidad 1-2-3:	Cos phi en vel. 1-2-3:	0.68 -0.65 -0.39		Grado de protección (IEC 34-5):	IP44
Descripción	Valor																																																																					
Modelo:	UPS 40-30 F B																																																																					
Líquido:	Temperatura mín. del líquido:	-10 °C																																																																				
	Temperatura máx. del líquido:	120 °C																																																																				
Datos técnicos:	Certificados en placa:	CE, B, VDE																																																																				
Materiales:	Material, cuerpo hidráulico:	Bronce																																																																				
		2.1176.01 DIN W.-Nr.																																																																				
		35 B - 40 B ASTM																																																																				
	Material, impulsor:	Acero inoxidable																																																																				
		1.4301 DIN W.-Nr.																																																																				
		304 AISI																																																																				
Instalación:	Temperatura ambiente mín.:	0 °C																																																																				
	Temperatura ambiente máx.:	40 °C																																																																				
	Presión máx. de trabajo:	10 bar																																																																				
	Conexión de tubería, estándar:	DIN																																																																				
	Dimensión de conexión de tubería:	DN 40																																																																				
	Presión, conexión de tubería:	PN 6 / PN 10																																																																				
	Longitud entrada/salida:	250 mm																																																																				
Potencia de entrada velocidad 1-2-3:	PI velocidad 3:	60-90-140 W																																																																				
	Frecuencia red:	50 Hz																																																																				
Corriente en velocidad 1-2-3:	I velocidad 3:	0.3-0.35-0.9 A																																																																				
Corriente de arranque en velocidad 1-2-3:	Cos phi en vel. 1-2-3:	0.68 -0.65 -0.39																																																																				
	Grado de protección (IEC 34-5):	IP44																																																																				

Figura 6. Modelo de bomba centrífuga UPS 40-30 FB.

Anexos.

Anexo 5: Balances de materiales para consumos de materias primas.

Balance de agua:

Los volúmenes de agua a consumir se corresponden con la carta tecnológica (Anexo 2) pero para escala de planta piloto. En el caso de la alternativa I se debe utilizar un volumen real de 6,5m³ para la preparación del licor de cromo.

Tabla 1. Consumo de agua de la Alternativa I.

Operaciones	Alternativa I		
	Proceso original	Primera recirculación	Segunda recirculación
	Consumo (L)	Consumo (L)	Consumo (L)
Desencalado-rendido	4000	4000	4000
Piquelado	4000	1100	700
Preparación del licor de cromo	6500	6500	6500
TOTAL	14500	11600	11200

Tabla 2. Consumo de agua de la Alternativa II.

Operaciones	Alternativa II		
	Proceso original	Primera recirculación	Segunda recirculación
	Consumo (L)	Consumo (L)	Consumo (L)
Desencalado-rendido	4000	4000	4000
Piquelado	4000	2000	700
TOTAL	8000	6000	4700

Balance de sulfato de cromo (III):

Para calcular la cantidad de sulfato de cromo (III) en cada alternativa se promediaron las concentraciones iniciales de cromo (mg/L) en cada experimento. Para la alternativa I, de acuerdo al volumen real del tanque de preparación de licor de cromo (6500L), se determinaron los kilogramos de sulfato de cromo (III) necesarios a añadir. En el caso de la alternativa II el volumen a considerar es el obtenido al aplicar la Ecuación 1. En ambos casos es aplicable la Ecuación 2.

$$V'(\text{tanque}) = \left[\frac{m(\text{industrial}) * V(\text{laboratorio})}{m(\text{laboratorio})} \right] \quad (1)$$

Anexos.

$$m(\text{Cr}_2\text{SO}_4)_3 = c(\text{Cr}_{\text{inicial}}) * V_{\text{tanque a escala piloto}} \quad (2)$$

Tabla 3. Obtención de la masa de sulfato de cromo (III) en la alternativa I.

Proceso	Concentraciones promedios (mg/L)	Concentración másica (kg/L)	Masa de sulfato de cromo (III) (kg)
Original	20150	0,020	130
Primera recirculación	18060	0,018	117
Segunda recirculación	16515	0,016	104

Como resultado de la Ecuación 1 para un volumen de 620 mL y 20,15 g de sulfato de cromo (III) experimentalmente, el volumen es 4000 L.

Tabla 4. Obtención de la masa de sulfato de cromo (III) en la alternativa II.

Proceso	Concentraciones promedios (mg/L)	Concentración másica (kg/L)	Masa de sulfato de cromo (III) (kg)
Original	32500	0,0325	130
Primera recirculación	27864	0,0278	111,2
Segunda recirculación	26226	0,0262	104,80

CERTIFICADO

A: *I. Alomá-Vicente y J. Borges-Vilches*

Por su participación en las actividades científicas del



Simposio Internacional de Química

realizadas en Cayo Santa María del 7 al 10 de junio de 2016

Title: *Propuesta tecnológica sostenible para el curtido de pieles en la tenería
"Patricio Lumumba" de Caibarién*

Póster

Dra. Nelbys L. Casdolo Gutiérrez
Presidenta del Comité Organizador



Dra. Leisy Nieto Casdolo
Secretaria del Comité Organizador



MERCK

QUIM
Feria de Biología

YGAMMA
TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

CADIS
www.centrocv.mx

SEPPIC

Caibarién, 16 de mayo del 2016.

"Año 58 de la Revolución"

AVAL

La UEB "Patricio Lumumba" de Caibarién, perteneciente al Ministerio de la Industria Ligera tiene como misión producir cueros terminados y rebajo para el consumo nacional, así como otros productos derivados de los cueros terminados que se comercializan en el mercado nacional e internacional.

El estudio realizado por la estudiante de 5to año de Ingeniería Química de la Facultad de Química y Farmacia en la UCLV, Jessica Borges Vilches desde el año 2015, en su proyecto de investigación correspondiente al 4to año y en la realización de su Trabajo de Diploma es de gran importancia ya que con su aplicación se reduce la cantidad de sulfato de cromo (III) a añadir en el proceso de curtido de pieles, así como la disminución de cromo residual en los efluentes de esta etapa, facilitando el posterior tratamiento en una planta de tratamiento de residuales; contribuyendo a la minimización de los impactos ambientales generados.

Igualmente favorece el cumplimiento de la legislación vigente aplicable del Sistema de Gestión Ambiental según NC-ISO 14001: 2004, aspecto relevante para el proceso de perfeccionamiento empresarial así como el sistema de Seguridad y Salud en el Trabajo según NC 18001:2005.

Con lo anteriormente expresado se plantea que la aplicación del estudio potencia un impacto significativo y positivo en el desempeño ambiental y la estrategia de organización de la Empresa.

